

Estudio de las propiedades superficiales y del post-suavizado de tejidos de lana y poliamida 6 tratados con plasma

Cristina Canal Barnils



Departamento de Tecnología de Tensioactivos
Instituto de Investigaciones Químicas y
Ambientales de Barcelona
Consejo Superior de Investigaciones Científicas



Departament d'Enginyeria Textil i Paperera
Universitat Politècnica de Catalunya

Programa de Doctorat en Enginyeria Tèxtil i Paperera

Memoria presentada por Cristina Canal Barnils, Licenciada en Química, para optar al grado de Doctor por la Universidad Politécnica de Cataluña, con mención de Doctor Europeo.

Cristina Canal Barnils

Esta Tesis Doctoral ha sido realizada en el Departamento de Tecnología de Tensioactivos del Instituto de Investigaciones Químicas y Ambientales (IIQAB) del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) bajo la dirección de los Doctores Pilar Erra Serrabasa y Ricardo Molina Mansilla, que autorizan su presentación:

Dra. Pilar Erra Serrabasa

Dr. Ricardo Molina Mansilla

Barcelona, 30 de Septiembre de 2005

La presente Tesis Doctoral se ha realizado en el marco del Proyecto MAT2002-02613 “Estudio de tratamientos de lana con plasma a presión atmosférica” y del proyecto PETRI 95-0655 “Estudio comparativo entre dos métodos para conferir a tejidos de lana propiedades de resistencia al encogimiento”.

A mis padres,

A mi abuela



Agradecimientos

Ante todo quisiera expresar mi profundo reconocimiento a la Dra. Pilar Erra por haber aceptado dirigir esta Tesis y sobre todo por sus buenos consejos y su trato exquisito en todo momento.

Al Dr. Ricardo Molina por haber aceptado co-dirigir esta Tesis e introducirme en el mundo de la tensiometría y del plasma.

Quiero agradecer al Dr. Joaquín Gacén el haber aceptado la tutoría de esta Tesis, así como sus valiosas orientaciones a lo largo de estos años.

Al Dr. Enric Bertrán por su gran disponibilidad y buenos consejos a la hora de realizar los tratamientos con plasma en la UB, y a todo su equipo, la Dra. Esther Pascual, Albert Pinyol i Jordi García, por facilitarme las “irrupciones” en el reactor de RF.

Y evidentemente, agradecer a todo nuestro equipo “Química de Superficies” estos últimos años: a Susana Vilchez y Carmen Domínguez por su simpatía y los buenos ratos pasados en el laboratorio - y en los congresos!, a Isabel Muñoz y María Dolcet por su amabilidad e inestimable ayuda en la parte experimental de este trabajo y a Roshan Paul por su agradable compañía.

Je tiens à remercier Dr. André Ricard qui m'a gentiment accueilli dans son équipe de recherche, m'introduisant aux post-décharges et aux techniques de détermination optique.

Bien sûr, un grand merci à toute l'opération de recherche «Réactivité dans les plasmas moléculaires»:

Agradecimientos

Freddy Gaboriau pour nos discussions scientifiques (et non scientifiques), Benoît Ruffet, Jean P. Sarrette et Jean Luc Bonneval pour sa gentillesse et bon humeur et évidemment Sarah Cousty et Sandrine Villeger (les autres « Ricard's Angels ») pour son bon humeur et les bonnes journées passées ensemble. Et aussi à tous les membres du CPAT qui ont contribué à faire de mon stage à Toulouse le plus agréable.

A la Dra. Diana Cayuela su amabilidad, gran disponibilidad y buenas ideas en el análisis térmico.

Al Dr. Albert M. Manich por su amable colaboración en todo lo relativo a las propiedades de tacto de los tejidos.

Al Dr. Francesc Comelles sus orientaciones en tensiometría.

Y por supuesto a todos los miembros del Departamento de Tecnología de Tensioactivos del CSIC y del Departamento de Ingeniería Textil y Papelera de la UPC por su cordialidad, los buenos ratos pasados, y que de un modo u otro han contribuido al desarrollo de esta Tesis.

Y mi mayor agradecimiento es, como no, para mi familia:

A Jose, por los ratos divertidos entre bromas y risas que son capaces de levantarme la moral en cualquier situación.

A Joan, por su compañía, apoyo e infinita paciencia y...por su suministro de materia prima en forma de cabellos para este trabajo.

A mis padres, me faltan palabras para agradecer su guía constante, su apoyo y sobre todo su inestimable ejemplo en todos los aspectos de la vida.

Índice

0.	Résumé.....	1
1.	Introducción.....	33
1.1.	Lana y fibras queratínicas.....	35
1.1.1.	Estructura general de las fibras queratínicas..	35
1.1.1.1.	Cutícula.....	37
1.1.1.2.	Epicutícula.....	38
1.1.1.3.	Cemento intercelular.....	39
1.1.1.4.	Exocutícula.....	39
1.1.1.5.	Endocutícula.....	40
1.1.1.6.	Córtex.....	40
1.1.2.	Propiedades químicas.....	40
1.1.3.	Propiedades físicas.....	43
1.1.3.1.	Propiedades de fricción de las fibras de lana húmedas: fieltro.....	43
1.1.3.2.	Modificación de las propiedades de fricción en húmedo: acabados inencogibles.....	46
	- <i>Tratamientos degradativos (de oxidación).....</i>	46
	- <i>Tratamientos aditivos (con resinas).....</i>	48
	- <i>Quitosano.....</i>	49
1.2.	Poliamida 6.....	51
1.2.1.	Fibras textiles.....	51
1.2.1.1.	Estructura química, cristalinidad y orientación.	51
1.2.1.2.	Estructura y morfología.....	54
1.2.1.3.	Propiedades físicas.....	56
1.2.1.4.	Propiedades químicas.....	57
	- <i>Propiedades tintóreas.....</i>	58

<i>Índice</i>	ii
1.3. Plasma.....	62
1.3.1 Parámetros destacables en los plasmas.....	65
1.3.2. Generación de un plasma.....	68
1.3.2.1. Descarga en corriente continua.....	68
1.3.2.2. Descargas de radiofrecuencia y de microondas.....	69
1.3.3. Efectos superficiales del tratamiento con plasma.....	71
1.3.4. Aplicaciones del plasma en la industria textil...	73
1.4. Suavizado.....	81
1.4.1. Clasificación de los suavizantes.....	83
- <i>Suavizantes catiónicos</i>	83
- <i>Suavizantes anfóteros</i>	87
1.4.2. Evaluación del tacto de los tejidos.....	93
1.5. Espectroscopia de emisión óptica.....	95
- <i>Valoración quimioluminiscente</i>	95
1.6. Tensiometría.....	100
1.6.1. Ángulos de contacto.....	100
1.6.2. Tensión interfacial sólido-líquido.....	101
1.6.3. Ecuación de Young.....	102
1.6.4. Histéresis.....	103
1.6.5. Método de Hüttinger.....	104
1.6.6. Método de la placa de Wilhelmy.....	105
1.7. Microscopía electrónica de barrido.....	108
1.8. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.....	109
1.9. Calorimetría diferencial de barrido.....	110
2. Justificación y objetivos.....	111

<i>Índice</i>	iii
3. Procedimiento experimental.....	117
3.1. Materiales.....	119
3.1.1. Materiales textiles, fibras queratínicas y poliamida 6.....	119
3.1.2. Productos químicos.....	120
3.2. Tratamientos.....	124
3.2.1. Preparación de muestras.....	124
- Extracción con diclorometano.....	124
- Lavado con tensioactivo.....	124
3.2.2. Plasma directo.....	125
3.2.3. Post-descarga de plasma.....	127
3.2.4. Tratamientos de apresto y acabado industrial..	128
3.2.5. Tratamientos con polisiloxanos.....	129
3.2.6. Tratamientos con cloruros de ácido.....	130
3.2.7. Aplicación de quitosano.....	130
3.2.8. Acondicionamiento y almacenamiento de las muestras.....	131
3.3. Técnicas.....	132
3.3.1. Ensayo de la gota.....	132
3.3.2. Tensiometría.....	132
3.3.3. Colorimetría.....	133
3.3.4. Determinación de la resistencia al encogimiento.....	134
3.3.5. Determinación de la solidez al lavado de tejidos teñidos.....	134
3.3.6. Evaluación sensorial del tacto.....	134
3.3.7. Microscopía óptica.....	135
3.3.8. Microscopía electrónica de barrido.....	135
3.3.9. Espectroscopia de emisión óptica.....	135

<i>Índice</i>	iv
3.3.10. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.....	136
3.3.11. Análisis térmico: calorimetría diferencial de barrido.....	137
3.3.12. Tintura de poliamida 6.....	138
4. Resultados y discusión.....	139
4.1. Estudio de las características conferidas por el plasma a lana.....	141
4.1.1. Plasma directo.....	141
4.1.1.1. Propiedades de mojado de fibras y tejidos de lana tratados con plasma.....	141
- <i>Efecto del tipo de preparación de las fibras queratínicas sobre el ángulo de contacto.....</i>	142
- <i>Influencia del tiempo de tratamiento con plasma de H₂O en el ángulo de contacto de fibras con distintos tipos de preparación.....</i>	144
- <i>Evolución del ángulo de contacto de fibras queratínicas tratadas con plasma.....</i>	146
- <i>Humectabilidad en tejidos de lana y lambswool.....</i>	148
4.1.1.2. Encogimiento de tejidos de lana con distinto tipo de preparación.....	151
4.1.1.3. Propiedades de tejidos de lana y lambswool teñidos tratados con plasma.....	153
- <i>Evaluación colorimétrica de las muestras teñidas: valores K/S.....</i>	154
- <i>Resistencia al encogimiento.....</i>	155
- <i>Solidez del color al lavado.....</i>	158
- <i>Variaciones del tacto.....</i>	160

<i>Índice</i>	v
4.1.1.4. Alteraciones topográficas producidas por el plasma en fibras de lana.....	160
4.1.2. Post-descarga del plasma.....	166
4.1.2.1. Estudio de las especies activas de la post-descarga del plasma.....	166
- <i>Especies presentes en la cámara de post-descarga.....</i>	166
- <i>Temperatura del gas de plasma y de la post-descarga.....</i>	170
- <i>Densidad de especies activas.....</i>	173
4.1.2.2. Propiedades de mojado de fibras y tejidos de lana tratados en post-descarga.....	180
- <i>Evaluación del ángulo de contacto en fibras queratínicas.....</i>	180
- <i>Humectabilidad en tejidos de lana.....</i>	184
4.1.2.3. Propiedades de tejidos de lana tratados en post-descarga.....	185
- <i>Evaluación del grado de blanco.....</i>	185
- <i>Resistencia al encogimiento.....</i>	186
- <i>Variaciones del tacto.....</i>	194
4.1.2.4. Estudio de la modificación química superficial de las fibras de lana mediante XPS.....	195
4.1.2.5. Alteraciones topográficas producidas por la post-descarga en fibras de lana.....	203
4.2. Estudio de las características conferidas por el plasma a poliamida 6.....	206
4.2.1. Plasma directo.....	206
4.2.1.1. Propiedades de mojado de la poliamida 6.....	206
- <i>Efecto del tipo de gas y del tiempo de</i>	206

	<i>tratamiento.....</i>	
	- <i>Evolución del ángulo de contacto de poliamida 6 tratada con plasma.....</i>	211
	- <i>Valoraciones del ángulo de contacto en fibras tratadas con plasma y envejecidas.....</i>	214
	- <i>Posibilidad de recuperación de las propiedades de mojado obtenidas con el tratamiento de plasma.....</i>	218
	- <i>Efecto de la post-aplicación de quitosano.....</i>	221
4.2.1.2.	Influencia del plasma en el grado de blanco de tejidos de poliamida 6.....	223
4.2.1.3.	Alteraciones topográficas producidas por el plasma en poliamida 6.....	225
	- <i>Tejido de microfibra</i>	225
	- <i>Vara.....</i>	232
4.2.1.4.	Confirmación del efecto superficial del plasma en la poliamida 6.....	239
	- <i>Tejido de microfibra</i>	240
	- <i>Vara.....</i>	242
4.2.1.5.	Estudio de tintura de tejidos de poliamida 6 tratados con plasma.....	244
	- <i>Influencia del tipo de gas y del tiempo de tratamiento con plasma.....</i>	245
	- <i>Envejecimiento y posibilidad de recuperación de las propiedades tintóreas.....</i>	251
	- <i>Efecto de la post-aplicación de quitosano.....</i>	254
4.2.2.	Post-descarga de plasma.....	262
4.2.2.1.	Propiedades de mojado de poliamida 6 tratada en post-descarga de plasma.....	262

<i>Índice</i>	vii
4.2.2.2. Estudio de la modificación química superficial de microfibras de poliamida 6 mediante XPS..	267
4.2.2.3. Alteraciones topográficas producidas por la post-descarga en poliamida 6.....	273
4.2.2.4. Relación entre las propiedades de mojado de lana y poliamida 6.....	274
4.3. Estudio del suavizado de tejidos de lana tratados con plasma.....	277
4.3.1. Comparación entre un proceso convencional de acabado industrial y un proceso con plasma.....	277
- <i>Humectabilidad</i>	278
- <i>Evaluación colorimétrica de las muestras teñidas: valores K/S</i>	280
- <i>Resistencia al encogimiento</i>	282
- <i>Solidez al lavado</i>	288
- <i>Pildeo</i>	290
- <i>Variaciones del tacto</i>	291
4.3.2. Post-suavizado con polisiloxanos funcionales.	294
4.3.2.1. Propiedades de mojado de fibras queratínicas, poliamida 6 y tejidos de lana tratados con plasma y post-tratados con polisiloxanos.....	295
- <i>Evaluación del ángulo de contacto en fibras queratínicas</i>	295
- <i>Humectabilidad de tejidos de lana</i>	298
- <i>Evaluación del ángulo de contacto en vara de poliamida 6</i>	300
4.3.2.2. Propiedades de tejidos de lana tratados con plasma y post-tratados con polisiloxanos.....	302

<i>Índice</i>	viii
- <i>Evaluación del grado de blanco</i>	302
- <i>Resistencia al encogimiento</i>	303
- <i>Variaciones del tacto</i>	306
4.3.2.3. Alteraciones topográficas producidas por la post-aplicación de polisiloxanos en lana tratada con plasma.....	307
4.3.3. Influencia de la longitud de la monocapa lipídica.....	314
4.3.3.1. Propiedades de mojado de fibras queratínicas, poliamida 6 y tejidos de lana tratados con plasma y post-tratados con cloruros de ácido.....	315
- <i>Evaluación del ángulo de contacto en fibras queratínicas</i>	315
- <i>Humectabilidad de tejidos de lana</i>	318
- <i>Evaluación del ángulo de contacto en vara de poliamida 6</i>	319
4.3.3.2. Propiedades de tejidos de lana tratados con plasma y post-tratados con cloruros de ácido.	320
- <i>Evaluación del grado de blanco</i>	320
- <i>Resistencia al encogimiento</i>	321
- <i>Variaciones del tacto</i>	323
4.3.3.3. Alteraciones topográficas producidas por la post-aplicación de cloruros de ácido en lana tratada con plasma.....	323
5. Conclusions.....	326
6. Bibliografía.....	336

7.	Publicaciones relacionadas con esta tesis.....	356
7.1.	Publicaciones.....	358
7.2.	Presentaciones en congresos.....	359
7.3.	Capítulos de libro.....	361
7.4.	Premios recibidos.....	362
7.5.	Patentes.....	362
8.	Recomendaciones para futuros trabajos.....	364
9.	Glosario.....	368

0

Résumé

0 Résumé

La laine est une fibre naturelle qui possède des propriétés de confort très appréciées par le consommateur, mais qui présente l'inconvénient de rétrécir pendant le lavage en milieu aqueux. A une époque où la tendance dans le soin des vêtements est l'«easy care» (soin facile), il est impératif que tout produit textile puisse se laver en machine.

C'est pour cette raison que de nombreux procédés pour éviter le rétrécissement des tissus de laine ont été développés. Cependant, la stricte législation environnementale des pays occidentaux impose l'utilisation de technologies plus propres, comme, par exemple, les procédés plasma à basse température.

Divers facteurs ont limité l'implantation à niveau industriel des procédés plasma pour le traitement des textiles, et plus concrètement pour le traitement de la laine, entre autres à cause du coût important de la mise en place de la chaîne de traitement pour des applications textiles. De plus, il a été mis en évidence que le plasma détériore le rendu tactile, la souplesse des tissus de laine, autre inconvénient de cette technique.

Des études préliminaires ont montré que, bien qu'un post-traitement d'assouplissement conventionnel améliorerait le toucher des tissus de laine traitées par plasma, le

rétrécissement restait important. Pour autant, le mécanisme impliqué dans ce phénomène est un point clé à résoudre pour être capables de concevoir des tissus de laine résistants au rétrécissement et souples, en tenant compte des contraintes environnementales.

D'un autre côté, des études préalables ont montré que bien que les traitements en plasma RF (réacteur utilisé dans cet étude) sont à pressions basses, l'enceinte contient de la vapeur d'eau provenant du dégazage des tissus de laine. Pour éviter cette contamination, il est intéressant d'approfondir ce point en étudiant l'effet de traitements par plasma de vapeur d'eau.

Jusqu'à présent, les effets du plasma sur des fibres textiles ont été attribués aux nombreuses espèces présentes dans la décharge, tels les ions, les électrons, les atomes, les radicaux neutres, les molécules excitées et le rayonnement UV. Cependant, une meilleure connaissance des espèces vraiment impliquées dans les modifications de surface peut être la clé pour optimiser de nouveaux procédés (qui peuvent potentiellement réduire les coûts importants de la chaîne de traitement).

L'importance du polyamide 6 dans les fibres synthétiques, le fait que ces fibres sont présentes avec la laine dans de nombreux textiles, et le fait qu'elle partage des liaisons peptidiques communes (amide) stimule l'intérêt de connaître les effets du plasma sur cette fibre chimique.

RÉSULTATS ET DISCUSSION

0.1. Étude des effets du plasma en laine

Décharges directes du plasma

Dans ce travail nous avons étudié les effets du plasma sur différentes propriétés de tissus de laine, comme le rétrécissement ou la mouillabilité (étudiée par la méthode de l'angle de contact dynamique), afin d'élucider les possibles relations existants entre elles.

Pour les mesures de l'angle de contact, nous avons utilisé des fibres kératines (cheveux) comme modèle pour les fibres de laine, en accord avec des études précédentes (Molina 2002b).

L'étude systématique de l'angle de contact sur les fibres kératines et le rétrécissement des tissus de laine non traités, et traités par plasma d'eau, a montré qu'il est nécessaire de préparer les tissus par lavage avec des tensioactifs non ioniques (une méthode plus proche du secteur industriel), méthode préférée à l'extraction à base de solution de dichlorométhane souvent utilisée pour éliminer les huiles de tissage.

Les cycles d'hystérésis effectués sur les fibres kératines non traitées (*fig. 0.1a*) montrent des différences en tension d'adhésion (F/p) de retour en fonction de la direction d'échelle (qui est plus haute en direction pointe-racine) à cause de l'hétérogénéité chimique de la surface des fibres (Kamath 1977). Le traitement plasma uniformise chimiquement la surface

des fibres, de façon que F/p de retour est identique quelle que soit la direction d'échelle.

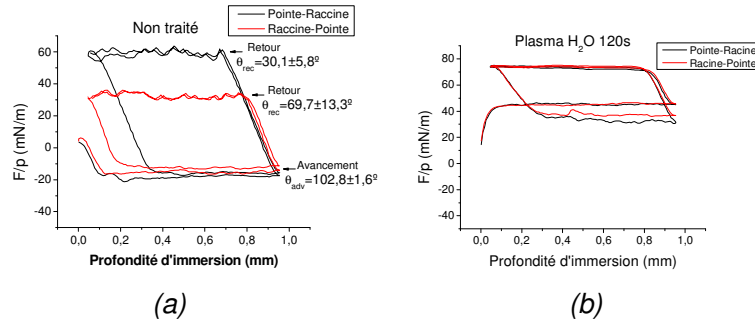


Fig. 0.3. Cycles d'hystérésis de mouillage de fibres kératines non traitées (a) et traitées 120 s par plasma d'eau (b) dans les deux directions d'échelle.

D'un autre côté, le plasma conduit à une importante réduction de l'angle de contact (bilan de 8-10 mesures à 95% de confiance) même à des temps de traitement très courts (*tableau 0.1*), ce qui montre que la surface est devenue hydrophile, probablement à cause de la génération de groupes hydrophiles et la possible réduction/élimination de la monocouche lipidique.

Tableau 0.1. Angles de contact d'avancement au premier et deuxième cycle de mouillage de fibres non traitées et traitées par plasma de vapeur d'eau à des temps différents.

t_{plasma} (s)	θ_{adv} 1 ^{er} cycle (°)	θ_{adv} 2 ^o cycle (°)
Non traité	$102,8 \pm 1,6$	$100,6 \pm 2,3$
40 s	$53,8 \pm 3,0$	$57,0 \pm 5,6$
120 s	$50,7 \pm 2,7$	$61,5 \pm 3,2$
300 s	$57,9 \pm 9,6$	$60,3 \pm 8,3$

Le stockage à l'air des fibres après le traitement plasma provoque une augmentation de l'angle de contact et met en évidence la perte des propriétés hydrophiles en surface avec le temps (vieillessement). Les fibres traitées pendant des temps

courts (40s) vieillissent plus rapidement que celles traitées à des durées plus longues. Ce phénomène a été confirmé par l'étude du mouillage des tissus.

En ce qui concerne le comportement au lavage, un traitement par plasma d'eau de 2 min conduit à diminuer le rétrécissement des tissus de laine de 69% (tissus non traités) à 13% (au 2^{ème} cycle de lavage).

Tissus de laine et lambswool : jusqu'à présent il n'y a pas eu d'études systématiques concernant les effets du plasma sur des tissus teints. Nous avons travaillé avec des tissus de laine grenat et de lambswool (mélange laine/polyamide6 60/40) bleu marin. Pour optimiser les conditions de traitement par plasma, nous avons essayé plusieurs temps et puissances de traitement en utilisant la vapeur d'eau (H₂O) ou l'oxygène (O₂) comme gaz précurseur.

Dans tous les cas, les tissus deviennent hydrophiles après le traitement par plasma. Cependant, pour des temps inférieurs 40 s, la mouillabilité n'est pas uniforme. Le plasma n'altère pas la couleur (K/S) des tissus et tend à améliorer légèrement la tenue des couleurs au lavage. D'un autre côté, nous avons pu observer que la souplesse et le toucher des tissus se détériorait après traitement plasma.

Dans toutes les conditions étudiées, le plasma produit une réduction très importante du rétrécissement des tissus de laine (fig. 0.2 a).

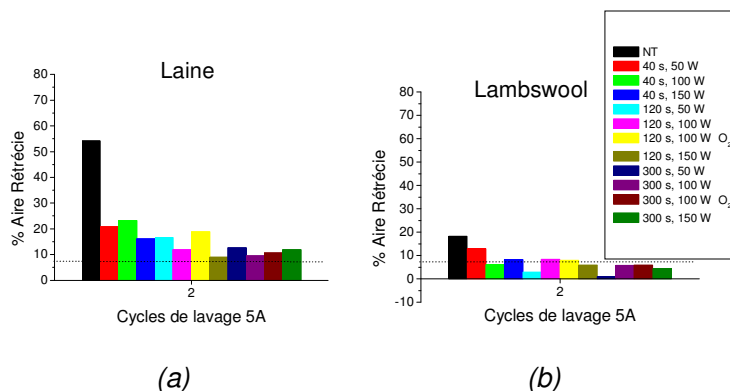


Fig. 0.2. Rétrécissement des tissus en laine grenat et lambswool bleu marin au 2ème cycle de lavage en fonction des conditions de traitement par plasma.

Les tissus de lambswool non traités montrent déjà un rétrécissement moins important que ceux de laine grâce à la présence du PA6 dans le fil. Toutefois, le traitement par plasma amplifie ce phénomène jusqu'à valeurs proches ou inférieures à 8% (valeur à partir de laquelle un tissu est considéré apte pour le lavage à la machine (Rakowsky 1982)).

La Microscopie Electronique à Balayage (MEB) a montré que des traitements plasma courts ne produisent pas d'altérations topographiques sur les fibres de laine, tandis que des traitements de 300 s en plasma d'H₂O ou O₂ génèrent déjà des microcratères uniformément distribués à la cuticule par l'élimination de matériel en surface (*fig. 0.3*).

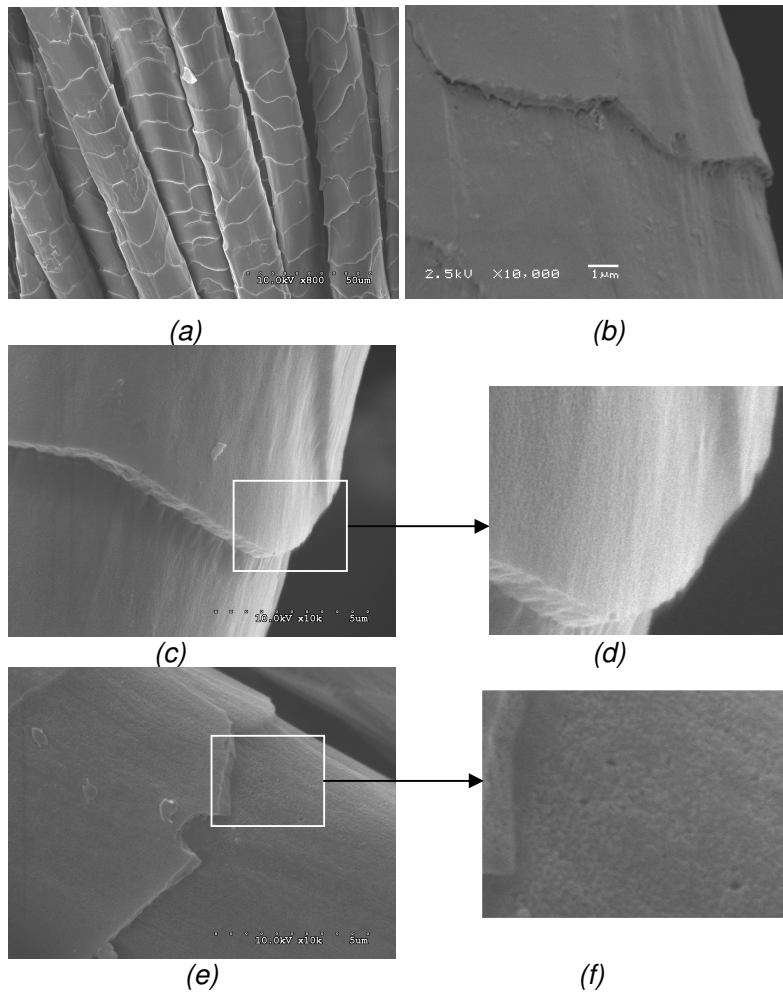


Fig. 0.3. Fibres de laine non traitées à (a) 3000X et (b) 10000X et traitées 300 s par plasma de (c) H_2O à 10000X, (d) zoom de (c) et par plasma de (e) O_2 à 10000X, (f) zoom de (e).

Post-décharge du plasma

Étude des espèces actives de la post-décharge : grâce à la Spectroscopie d'Emission Optique nous avons pu identifier les émissions correspondantes au premier système positif du N_2 dans l'enceinte de post-décharge. Nous avons également

estimé la température d'une décharge de N_2 égale à 700 K au gap du plasma et à 320 K dans la post-décharge. Ceci confirme que le traitement par post-décharge est un traitement à température ambiante. Le titrage chimiluminiscent au NO permet une estimation de la densité des espèces présentes dans la post-décharge dans les conditions opératoires des études précédentes (*Tableau 0.2*).

Tableau 0.2. Densité de N et O atomiques dans des post-décharges de N_2 et O_2 à 60 W, 1 Sl/min et 533 Pa.

Post-décharge	[N] (atomes.cm ⁻³)	[O] (atomes.cm ⁻³)
N_2	$3,2 \cdot 10^{14}$	$1,7 \cdot 10^{13}$ (impuretés)
O_2	--	$2,4 \cdot 10^{15}$

Les post-décharges de N_2 étudiées contiennent des impuretés d'O. Dans les post-décharges d' O_2 , la densité d'O atomique augmente avec la puissance croissante, et devient maxime dans les mélanges Ar-20% O_2 (*Tableau 0.3*).

Tableau 0.3. Densité de O atomique dans des post-décharges de Ar-X% O_2 à 1 Sl/min, 533 Pa et différentes puissances.

Post-décharge	[O]/ 10^{15} (atomes.cm ⁻³)				
	40 W	60 W	80 W	100 W	120 W
Ar-10% O_2	1,77	2,92	3,69	3,58	4,14
Ar-20% O_2	--	3,01	--	3,82	--
Ar-30% O_2	--	2,70	--	3,40	--
100% O_2	--	1,86	--	2,39	--

Propriétés de mouillage de fibres kératines et tissus de laine traités en post-décharge : la post-décharge produit une augmentation du caractère hydrophile des fibres kératines (mineur angle de contact) qui varie en fonction du gaz précurseur ainsi que du temps de traitement (*Tableau 0.4*).

Tableau 0.4. Angle de contact d'avancement (θ_{adv}) de fibres kératines traitées en post-décharge de N_2 , N_2 -23% O_2 , O_2 , Ar ou Ar-10% O_2 en fonction du temps de traitement.

Gaz	$t_{\text{post-décharge}}$ (s)	θ_{adv} 1 ^{er} cycle (°)	θ_{adv} 2 ^{eme} cycle (°)
Non traité	0	102,8 ± 1,6	100,6 ± 2,3
N_2	120	76,9 ± 5,2	78,6 ± 5,5
	300	67,7 ± 3,4	72,1 ± 4,9
	900	60,7 ± 7,6	63,2 ± 7,2
N_2 -23% O_2	120	74,1 ± 5,1	77,8 ± 5,8
	300	69,6 ± 8,8	71,9 ± 7,2
O_2	120	61,9 ± 3,5	73,6 ± 3,2
	300	58,2 ± 12,4	66,4 ± 16,5
	900	35,2 ± 7,4	28,3 ± 2,2
Ar	120	76,3 ± 8,1	74,8 ± 9,1
	300	78,7 ± 3,8	78,7 ± 3,2
Ar-10% O_2	120	68,9 ± 4,3	76,5 ± 9,3
	300	55,3 ± 6,3	59,4 ± 4,9

Dans des traitements avec N_2 , N_2 -25% O_2 ou O_2 l'angle de contact tend à diminuer avec le pourcentage d' O_2 croissant, ce qui est logique si l'on prends en compte que l'O actif peut être le principal responsable à la fois de la création des groupes hydrophiles et de l'élimination de la monocouche lipidique.

Le comportement de mouillage des tissus en laine en fonction des différentes post-décharges confirme les résultats de l'angle de contact.

Propriétés des tissus de laine traités en post-décharge : La post-décharge n'altère pas le degré de blancheur des tissus de laine, mais en détériore la souplesse. D'un autre côté, la post-décharge entraîne une diminution exponentielle de l'aire rétrécie en fonction du temps de traitement et du gaz utilisé (Fig. 0.7).

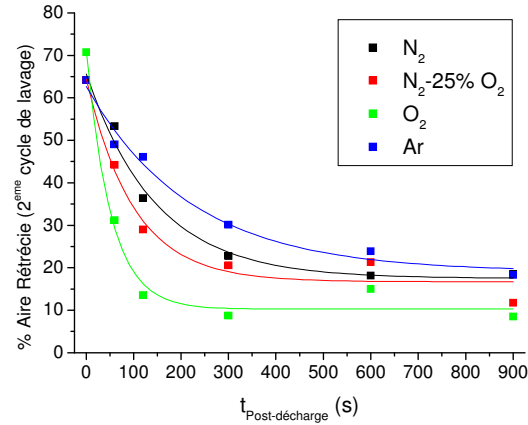


Fig. 0.7. Dépendance de l'aire rétrécie des tissus de laine en fonction du temps de traitement en post-décharge.

La figure 0.8 montre que l'angle de contact sur les fibres et la l'aire rétrécie des tissus tendent à diminuer de façon similaire dans des post-décharges de N_2 , N_2 -25% O_2 u O_2 en fonction du pourcentage d' O_2 .

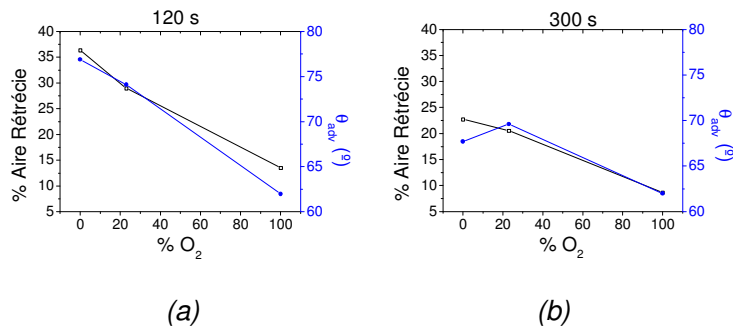


Fig. 0.8. Relation entre l'aire rétrécie et l'angle de contact face au pourcentage de O_2 en post-décharges de N_2 , N_2 -25% O_2 u O_2 des fibres et tissus traités pendant (a) 120 s et (b) 300 s.

Pour obtenir des valeurs équivalentes pour l'angle de contact et le rétrécissement, il faut des temps de traitement en post-décharge plus long que dans les décharges plasma. Ceci

s'explique par le fait qu'en post-décharge, il y a seulement des atomes de N ou O alors qu'en décharge il y a des ions, des UV et des concentrations en espèces atomiques plus importantes.

Étude de la modification chimique en surface : par spectroscopie de photoélectrons par rayons X (XPS) nous avons pu analyser la composition chimique de la laine en surface (*Tableau 0.4*). Elle est constituée d'atomes de carbone (C), oxygène (O), azote (N) et soufre (S). Après traitement en post-décharge, la composition en C diminue par fonctionnalisation de la surface ou par élimination de matière de la monocouche lipidique, ce qui est confirmé par la valeur de C/N égale à 3,4 (analyse des aminoacides de l'épicuticule).

Tableau 0.4. Composition élémentaire de la surface de fibres des tissus de laine non traités et traités en post-décharge de N₂ ou O₂.

	Composition atomique relative (%)					
	C	O	N	S	C/N	O/C
Non traité	81,1	8,3	8,2	2,3	9,89	0,10
N₂ 120 s	66,7	19,4	11,8	2,1	5,65	0,29
N₂ 300 s	61,4	19,7	15,2	3,7	4,04	0,32
N₂ 900 s	60,5	19,4	17,5	2,6	3,46	0,32
O₂ 120 s	55,3	27,2	13,1	4,4	4,22	0,48
O₂ 300 s	49,5	30,4	14,1	6,0	3,51	0,61
O₂ 900 s	48,4	32,5	12,7	6,4	3,84	0,66

Par déconvolution du pic du carbone nous avons pu suivre l'évolution des fonctionnalités qu'y sont associées : C-C ou C-H à 285,00 eV, C-O ou C-N à 286,53 eV, C=O à 288,21 eV, et COO⁻ à 289,68 eV . La première diminue après les traitements en post-décharge contrebalancée par une augmentation des autres fonctionnalités azotées ou oxygénées.

L'observation de la surface par MEB montre que la post-décharge de N_2 n'entraîne pas de variations de la topographie de surface, mais que les traitements avec de l' O_2 conduisent à une élimination de matière mis en évidence par la présence de petites striations et microcratères à la cuticule de la laine.

0.2. Étude des effets du plasma en polyamide 6

Décharges directes du plasma

Les cycles d'hystérésis obtenus sur des baguettes de polyamide 6 (PA6) montrent sont réduites après un traitement par plasma d'eau (fig. 0.9). Ce paramètre est un indicateur de l'amélioration de l'homogénéité chimique ou d'une meilleure rugosité de surface.

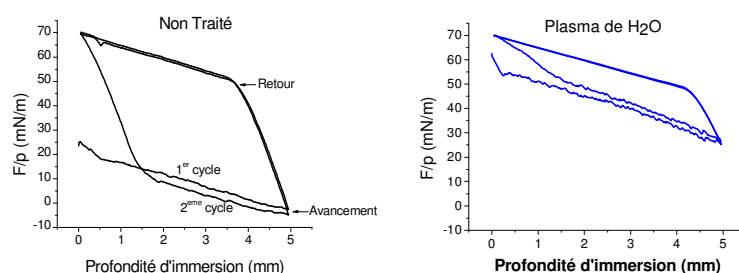


Fig. 0.9. Cycles d'hystérésis de mouillage du PA6 non traité et traité 120 s par plasma d'eau.

Pour tous les gaz étudiés (tableau 0.5), les traitements par plasma produisent une diminution de l'angle de contact, avec cependant une augmentation du caractère hydrophile du PA6, qui dépend légèrement du temps de traitement.

Tableau 0.5. Angles de contact d'avancement (θ_{adv}), retour (θ_{rec}) et hystérésis de l'angle de contact ($\Delta\theta$) du PA6 non traité et traité avec plasma de différents gaz.

Tratamiento	θ_{adv} (°) *	θ_{rec} (°) *	$\Delta\theta$ (°)
Non traité	71,4	15,6	55,8
Air 120 s	38,9	7,3	46,2
Air 300 s	36,6	13,9	22,7
N ₂ 120 s	49,7	8,4	41,3
N ₂ 300 s	45,2	8,4	36,8
H ₂ O 120 s	34,7	8,6	26,1
H ₂ O 300 s	35,6	7,4	28,2
O ₂ 120 s	22,9	7,9	15,0

* L'étude de 8 échantillons de PA6 non traité a donné un erreur associé à la mesure de l'angle de contact de $\theta_{adv} \pm 2,2^\circ$ et $\theta_{rec} \pm 2,4^\circ$ (95% de confiance).

Comme observé pour les fibres kératines, le PA6 traité par plasma vieillit (*fig. 0.10 a*) après le traitement, ce qui peut être attribué à la réorientation des nouveaux groupes hydrophiles vers l'intérieur du polymère (Morra 1993) ainsi qu'aux post-réactions des sites actifs avec l'air ambiant (Nakamatsu 1999, Gengenbach 1999).

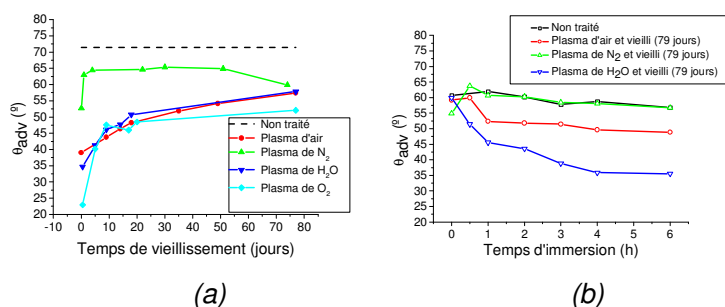


Fig. 0.10. Cinétique de vieillissement de l'angle de contact d'avancement du PA6 traité par plasma (a) et de récupération de l'angle de contact par immersion en eau.

La *figure 0.10 b* confirme que dans certains cas la réorientation des groupes est la cause principale de du vieillissement du PA6, puisque l'immersion en eau pendant 6 h du PA6 traité plasma et

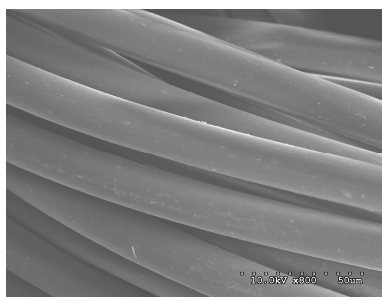
vieilli permet de récupérer du 49% (plasma d'air) jusqu'au 97% (plasma d'eau) de la mouillabilité initiale.

Le plasma n'altère pas le degré de blancheur des tissus de PA6, mais des temps de traitement trop longs peuvent nuire (*fig. 0.11*), produisant des altérations topographiques en surface (*fig. 0.12*), qui suivent des patrons d'élimination concrets, perpendiculaires à l'axis de la fibre et, qu'on peut attribuer à des différences à l'organisation cristalline à la surface de la fibre.



Fig. 0.11. Photographie des tissus de microfibre PA6 traités par plasma d'O₂.

Des traitements par plasma d'H₂O de 300 s ou moins ne produisent pas d'altérations topographiques, mais des temps de traitement plus longs, de 900 s (*fig. 0.12 c*) augmentent la rugosité de surface par élimination de matière polymérique.



(a)

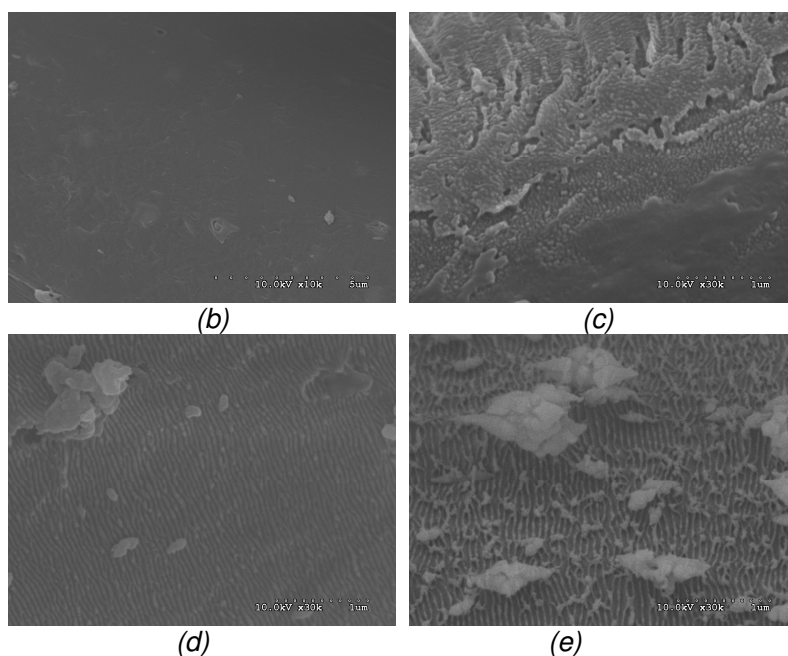


Fig. 0.12. Microfibres de PA6 non traitées a (a) 3000X et (b) 10000X, et traitées par plasma (c) de H₂O 900 s et par plasma d'O₂ (d) 120 s et (e) 900 s à 30000X.

Par calorimétrie différentielle à balayage on a pu confirmer que le plasma n'altère pas la microstructure des tissus de PA6.

Étude de teinture des tissus de PA6 traités par plasma : La teinture des tissus de microfibre de PA6 traités par plasma avec le colorant Acid Red 27, ne révèle pas de différences significatives quant au K/S (couleur) des échantillons par rapport à ceux des non traités. La *figure 0.13* montre également que le pourcentage d'épuisement du colorant aux bains de teinture ne varie pas trop avec le plasma.

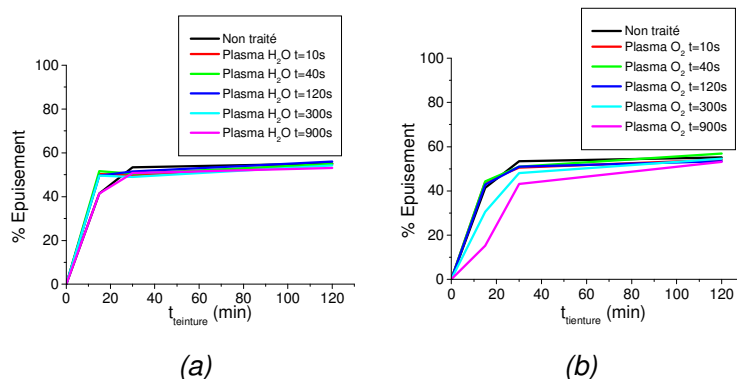


Fig. 0.13. Épuisement du colorant au bain de teinture en fonction du temps de teinture pour des tissus de PA6 non traités et traités par plasma de (a) H_2O et (b) O_2 à des temps différents.

On remarque, seulement dans certains cas, une augmentation de la vitesse d'épuisement du colorant dans l'étape cinétique (15 min de teinture) en tissus traités par plasma, que nous pouvons attribuer à la présence de nouveaux groupes hydrophiles en surface favorisant l'adsorption superficielle du colorant.

La constatation précédente sur la possibilité de récupérer les propriétés de mouillage du PA6 traité par plasma d' H_2O et vieilli par immersion en H_2O nous a amené à étudier la possibilité de teindre des tissus de PA6 traités par plasma, emmagasinés 2 mois (et pourtant vieillis) pour simuler des possibles conditions industrielles, et finalement immergés en eau pendant 6 h. Les résultats sont négatifs indiquant que les groupes hydrophiles qui peuvent se réorienter dans des milieux aqueux ne sont pas les responsables de l'affinité colorant-fibre obtenue grâce au traitement plasma.

Des études précédentes (Pascual 2001, Vílchez 2001) ont montré que l'application du biopolymère chitosane (QS) sur la laine augmente la vitesse de teinture. Nous avons donc recherché les possibles effets de ce biopolymère sur la teinture de tissus de PA6 traités par plasma (*fig. 0.14*).

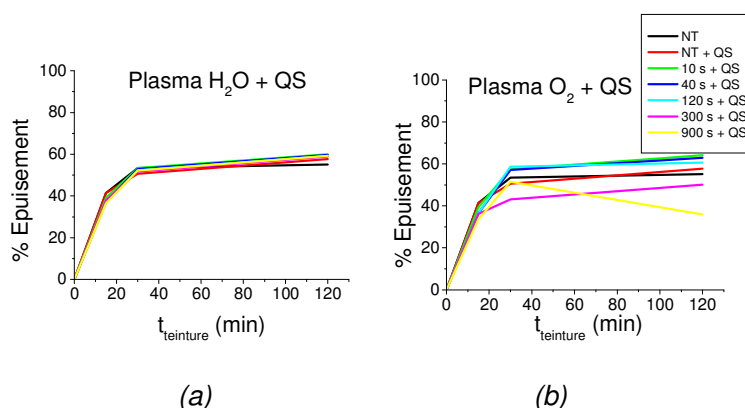


Fig. 0.14. Épuisement du colorant au bain de teinture en fonction du temps de teinture pour des tissus de PA6 non traités et traités par plasma de (a) H₂O et (b) O₂ et post-traités avec chitosan.

Bien que par angle de contact nous ayons montré que le traitement par plasma d'H₂O augmente le dépôt de chitosan sur le PA6, la présence de ce biopolymère ne produit pas de variations significatives en teinture. Ce sont les tissus traités par plasma d'O₂ et chitosan qui produisent une légère augmentation de l'épuisement du bain, sauf pour les tissus traités 300 et 900 s qui, à cause de la dégradation de l'échantillon (*fig.0.11*), n'adsorbent pas correctement le colorant.

Post-décharge du plasma

Nous avons étudié les propriétés de mouillage du PA6 traité en post-décharge (*Tableau 0.6*). Comme dans les fibres kératines, le traitement en post-décharge du PA6 est efficace pour l'amélioration de la mouillabilité superficielle. Par contre, dans ce cas, des temps de traitement équivalents par plasma ou post-décharge produisent des valeurs similaires.

Tableau 0.6. Angles de contact d'avancement (θ_{adv}), retour (θ_{rec}) et hystérésis de l'angle de contact ($\Delta\theta$) du PA6 non traité et traité en post-décharge de différents gaz.

Tratamiento	θ_{adv} (°) *	θ_{rec} (°) *	$\Delta\theta$ (°)
Non traité	71,4	15,6	55,8
N₂, 120 s	43,3	13,2	30,1
N₂, 300 s	43,2	11,9	31,3
O₂, 120 s	45,8	17,4	28,4
O₂, 300 s	35,5	0,0	35,5
Ar-10%O₂, 120s	41,8	17,9	23,9
Ar-10%O₂, 300s	35,8	15,4	20,4
Ar, 120 s	49,9	16,0	33,9
Ar, 300 s	46,2	12,2	34,0

Cette différence entre laine et PA6 traité par plasma ou par post-décharge pourrait être attribuée au fait que en PA6 l'augmentation d'hydrophilie soit surtout due a la fonctionnalisation de la surface, tandis que sur la laine ce soit dû à la combinaison de fonctionnalisation avec l'élimination de la monocouche lipidique. Dans ce cas, le plasma pourrait avoir un effet plus intense de gravure que la post-décharge où les effets de fonctionnalisation de la surface seront prédominants.

Tableau 0.7. Composition élémentaire de la surface des fibres des tissus de PA6 non traités et traités en post-décharge de N_2 ou O_2 .

	Composition atomique relative (%)				
	C	O	N	C/N	O/C
Non traité	78,1	11,1	10,9	7,1	0,14
N_2 120 s	67,4	17,3	15,3	4,4	0,26
N_2 300 s	65,5	19,2	15,4	4,4	0,29
N_2 900 s	64,8	19,0	16,3	4,0	0,29
O_2 120 s	65,5	20,4	10,9	6,3	0,30
O_2 300 s	64,1	23,3	12,7	5,0	0,36
O_2 900 s	63,9	24,2	11,9	5,3	0,38

L'étude de la chimie superficielle (*tableau 0.7*) des tissus de microfibre de PA6 traités en post-décharge a montré que les traitements avec N_2 produisent une fonctionnalisation de la surface avec des groupes azotés, mais le contenu en O augmente également à cause des impuretés du gaz de traitement. Le traitement en post-décharge de O_2 produit surtout une fonctionnalisation de la surface avec des groupes oxygénés, contrairement aux traitements de fibres kératines où la fonctionnalisation de la surface est en compétition avec l'élimination de la monocouche lipidique.

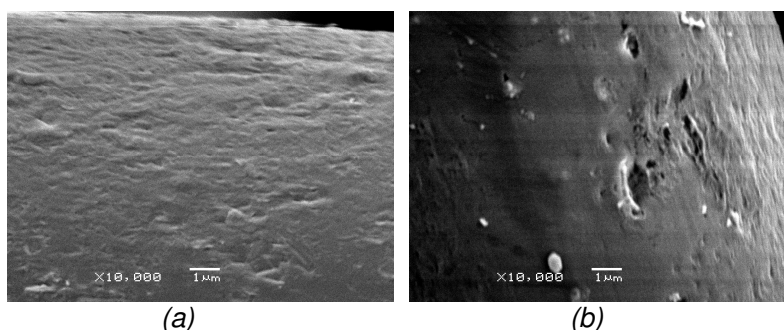


Fig. 0.15. Microfibres de PA6 traitées 900 s en post-décharge de (a) N_2 et (b) d' O_2 à 10000X.

Comme pour les décharges plasma, dans les post-décharges, nous observons l'effet d'élimination de matière en surface du PA6, mais avec un degré moindre (*fig. 0.15*).

0.3. Étude de l'assouplissement de tissus de laine traités par plasma


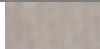





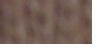



















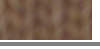







Des conditions optimales pour le traitement de tissus de laine et lambswool ont pu être établies : plasma d'H₂O à 100 W et 100 Pa.

Étude d'un procès de finissage industriel et sa compatibilité avec les traitements par plasma

Jusqu'à présent, la plupart des études relatives au plasma ont été faites sur des tissus en cru, et très peu se sont intéressée à l'analyse de ses effets sur des tissus teintés. Afin d'évaluer la possibilité d'intégrer le traitement par plasma sur un procédé industriel de finissage de tissus tricotés, nous avons étudié les effets du plasma sur la mouillabilité, la couleur, le changement de la couleur au lavage (solidité) et le rétrécissement des tissus de laine et lambswool teintés.

De plus, nous avons comparé les effets des post-traitements d'assouplissants (S) courants (avec un adoucissant cationique de sel d'ammonium quaternaire), et/ou l'application du biopolymère chitosan (QS) sur des tissus de laine ou du lambswool teintés et traités par plasma (P), avec les procédés de finissage (assouplissement et résistance au rétrécissement (II)) couramment appliqués dans l'industrie sur les tissus teintés.

Tableau 0.8. Photographies numériques des tissus teintés après les différents traitements.

	Laine			Lambswool		
	Grenat	Gris	Cru	Marron	Gris	Marin
NT						
S						
II				--	--	--
II + S						
P						
P + QS						
P + S						
P + QS + S						

Ces études ont confirmé la fiabilité des procédés de finissage par plasma sur des tissus de laine ou lambswool teintés, puisqu'ils n'altèrent pas le K/S (couleur) (*tableau 0.8*), ni la tenue des couleurs au lavage, ni le pilling (formation de petites boules de fibres) et améliorent beaucoup la mouillabilité et la résistance au rétrécissement des tissus (*figs. 0.16 et 0.17*).

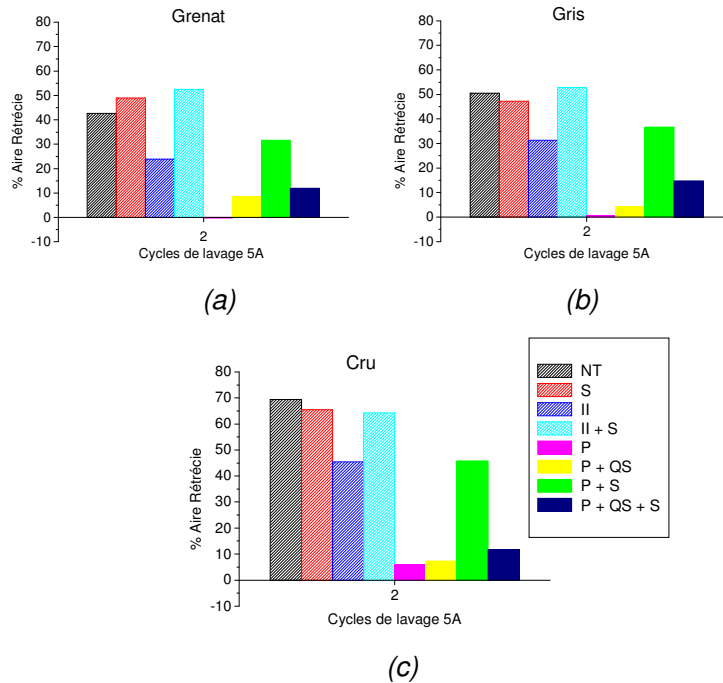


Fig. 0.16. Pourcentage d'aire rétrécie de tissus de laine (a) grenat, (b) gris et (c) cru avec différents traitements de finissage.

Toutefois il reste à résoudre la question de la souplesse, puisque les tissus traités par plasma ou plasma et chitosan, qui présentent un rétrécissement faible ont un toucher médiocre, et le post-assouplissant industriel appliqué aux tissus traités par plasma améliore la souplesse mais détériore le rétrécissement.

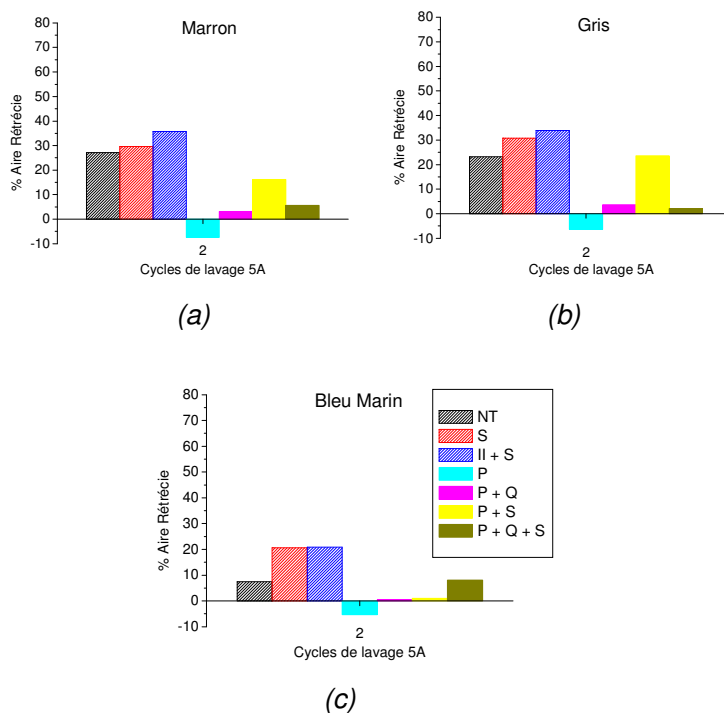


Fig. 0.17. Pourcentage d'aire rétrécie de tissus de lambswool (a) marron, (b) gris et (c) bleu marin avec différents traitements de finissage.

Post-assouplissement avec des polysiloxanes fonctionnels

Dans ce paragraphe, nous avons étudié les effets de l'application d'assouplissants de polysiloxanes différemment modifiés sur des tissus de laine traités 120 et 300 s par plasma d'H₂O. (RI : aminosilicone cationique, RA : amidosilicone non ionique, RS : aminosilicone non ionique, RY : dendrimères pour des applications de rejet à l'eau, RE : fluorocarbones sur une matrice de dendrimères pour des applications de rejet à l'eau et aux huiles).

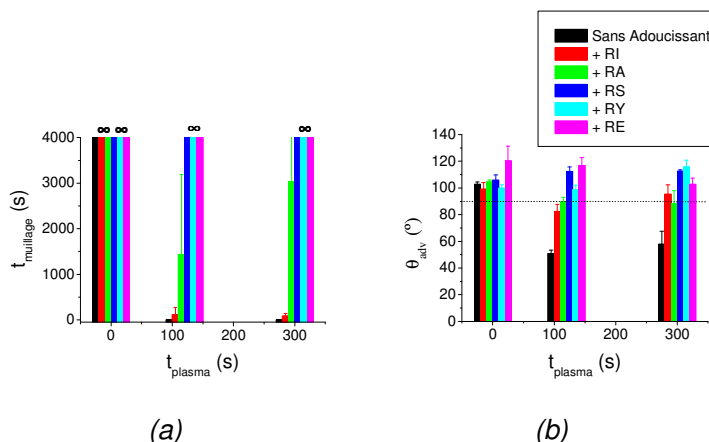


Fig. 0.18. (a) Temps de mouillage des tissus de laine et (b) angle de contact d'avancement des fibres kératines en fonction du traitement de plasma et du post-traitement avec polysiloxane.

La post-application des adoucissants de polysiloxanes fonctionnels produit des différences au niveau du mouillage des tissus (*fig. 0.18 a*) et de l'angle de contact des fibres (*fig. 0.18 b*) seulement quand ils ont été préalablement traités par plasma. De plus, ces propriétés varient en fonction de l'adoucissant appliqué. Il faut remarquer que les tissus traités par plasma et RI ou RA sont les seuls qui conservent leur caractère hydrophile après l'application du polysiloxane.

Le traitement combiné plasma et polysiloxanes n'altère pas le degré de blancheur des tissus, et le plasma tend à améliorer l'uniformité de dépôt des adoucissants en surface grâce à une meilleure adhésion.

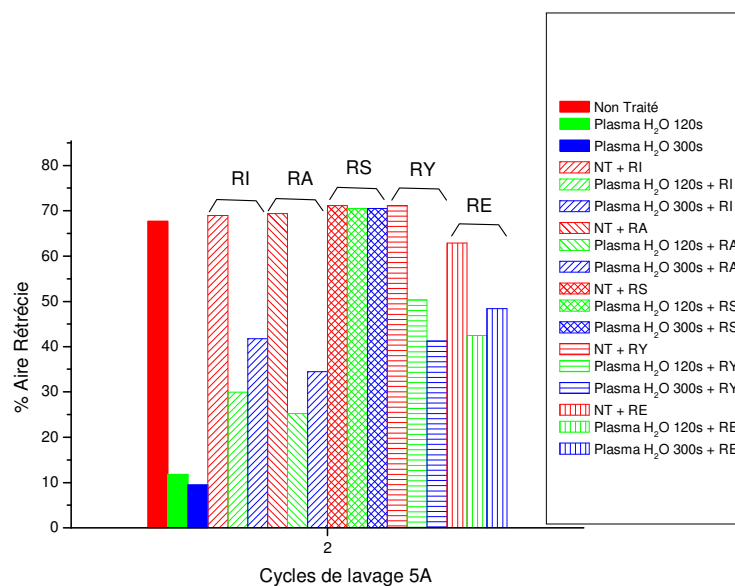


Fig. 0.19. Pourcentage d'aire rétrécie des tissus de laine non traités ou traités par plasma d'eau et post-traités avec polysiloxanes RI, RA, RS, RY et RE.

Grâce à la combinaison de plasma + RI et plasma + RA la surface des fibres reste encore hydrophile, et on a remarqué des réductions de l'aire rétrécie du 53% au 63% par rapport aux tissus de laine non traités.

D'un autre coté, on a enregistré une importante amélioration des tissus traités par plasma d'eau et post-traités avec les différents adoucissants (fig. 0.20).

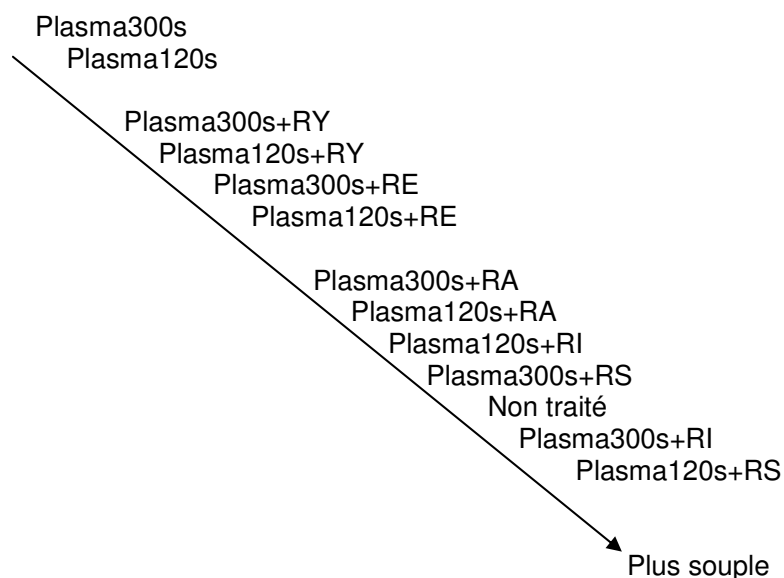


Fig. 0.20. Classification des tissus avec les différents traitements en fonction de son tact, selon aperçu par les évaluateurs.

Ces résultats indiquent une possible relation entre le caractère hydrophile de la surface et la réduction du rétrécissement, point nécessaire à approfondir.

Influence de la longueur de la monocouche lipidique

Dans ce paragraphe nous avons étudié l'influence de post-traiter des tissus de laine par plasma d'eau avec chlorures d'acide linéaux avec différentes longueurs de chaîne (de 6, 10 et 16 carbones – qu'on désignera comme C6, C10 et C16 respectivement).

L'application de chlorures d'acide sur des tissus de laine non traités ne produit pas de différence quant à la mouillabilité quasi nulle (*fig. 0.21 a*), l'angle de contact très important (*fig. 0.21 b*) et l'aire rétrécie très élevée (*fig. 0.22*). Cependant, par MEB, nous avons confirmé la présence de dépôts en surface, et pourtant nous pouvons assumer que l'influence de la monocouche lipidique de l'epicuticule de la laine est encore très importante.

Après l'élimination partielle de la monocouche lipidique par traitement de plasma, la post-application des chlorures d'acide produit des surfaces hydrophiles qui présentent des temps de mouillage plus longs à mesure que la longueur de la chaîne augmente (*fig. 0.21*).

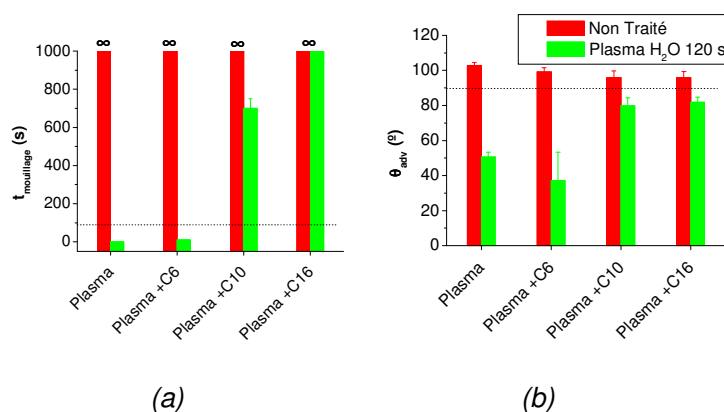


Fig. 0.21. (a) Temps de mouillage des tissus de laine et (b) angle de contact d'avancement des fibres kératines en fonction du traitement de plasma et du post-traitement avec chlorures d'acide.

Les traitements appliqués ne modifient pas le degré de blancheur des tissus.

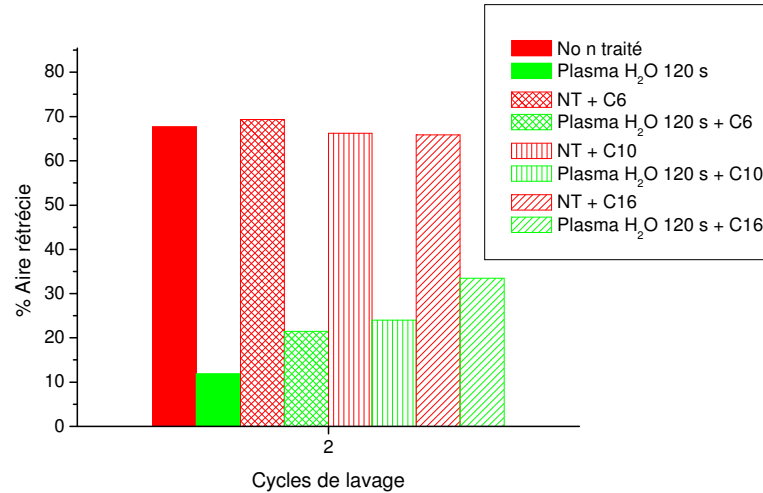


Fig. 0.22. Pourcentage d'aire rétrécie de tissus de laine non traités et traités par plasma d'eau 120 s, avec les différents post-traitements de chlorures d'acide.

De plus, l'aire rétrécie des tissus traités par plasma d'eau (*fig. 0.22*) augmente avec la longueur de la chaîne du chlorure d'acide appliqué. La *figure 0.23* montre la relation entre les propriétés d'hydrophilie de la surface des fibres et le rétrécissement des tissus. Comme plus haute l'hydrophilie, majeure résistance au rétrécissement.

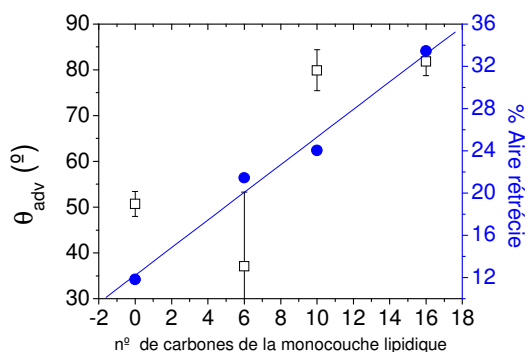


Fig. 0.23. Relation entre l'angle de contact d'avancement (θ_{adv}) (□) et le pourcentage d'aire rétrécie (●) en fonction du numéro de carbones théoriquement présent en surface, comme simulation de la monocouche lipidique.

D'un autre coté, l'évaluation de la souplesse des tissus (fig. 0.24) a montré que plus longue est la chaîne hydrocarbonée, meilleure est la souplesse des tissus.

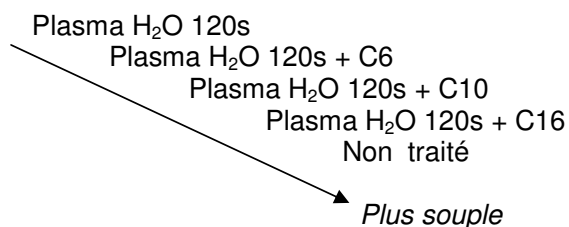


Fig. 0.24. Classification des tissus de laine différemment traités en fonction de sa souplesse, comme aperçu par les évaluateurs.

Après le traitement plasma, nous avons pu confirmer la présence des chlorures d'acide en surface par MEB. Ceci met en évidence un dépôt plus uniforme en surface qui entraîne une meilleure adhésion et un nombre de groupes réactifs important après le traitement par plasma.

1.1. LANA Y FIBRAS QUERATÍNICAS

Las queratinas son un grupo de proteínas altamente especializadas producidas por determinadas células epiteliales de los mamíferos y son el principal componente en cabello, uñas, pezuñas, escamas y plumas. La palabra queratina deriva del griego *keras* (cuerno) y desde hace tiempo se sabe que no se trata de una única sustancia sino de una compleja mezcla de proteínas (Fraser 1972). Al igual que todas las estructuras poliméricas, las fibras queratínicas están formadas por largas cadenas unidas entre sí por distintos tipos de interacciones, como puentes de hidrógeno, interacciones Coulómbicas, interacciones de Van der Waals y, en presencia de agua, enlaces hidrofóbicos (Feughelman 1997).

Las fibras α -queratínicas (ej. cabello, lana) son duraderas e insolubles. Su composición química es del 80% de proteínas queratínicas, 19% de proteínas no queratínicas y un 1% de lípidos internos (Rouette 2001).

1.1.1. Estructura general de las fibras queratínicas

Las fibras de lana tienen forma cilíndrica de diámetro variable, con sección transversal ligeramente elíptica y están compuestas principalmente por queratina, una proteína o

complejo de proteínas caracterizado por la presencia de una cantidad considerable del aminoácido cistina, cuya estructura se describe más adelante (1.1.2).

En la siguiente *figura 1.1* se muestra el diagrama de los diferentes componentes de una fibra de lana merino.

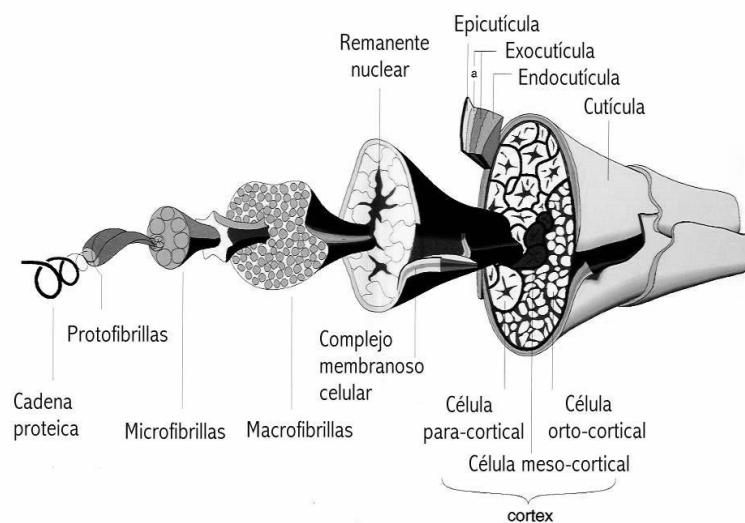


Fig. 1.1. Morfología de una fibra de lana merino con sus distintos componentes (adaptado de Feughelman 1997).

Los tres componentes morfológicos básicos de las fibras de lana o cabello son: la cutícula, el córtex y la médula (aunque esta última no necesariamente se encuentra presente en todas las fibras).

Desde el punto de vista químico, las células corticales de las fibras queratínicas son hidrofílicas, mientras que la cutícula es hidrofóbica, a causa de la monocapa lipídica presente en la epicutícula (Feughelman 1997).

1.1.1.1. Cutícula

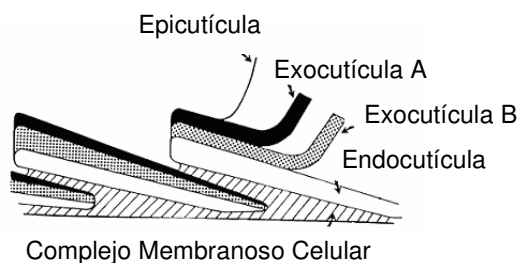


Fig. 1.2. Estructura y composición de la cutícula (adaptado de Feughelman 1986).

Las células cuticulares forman una estructura solapada de escamas (*fig. 1.1*) que se muestra en mayor detalle en la *figura 1.2* y cuyo grosor y contenido en cistina se muestran en la *tabla 1.2*.

En la fibra de lana madura, la cutícula consiste en una capa de escamas planas de aproximadamente $1\text{ }\mu\text{m}$ de grosor que se superponen una sobre otra, mientras que en el cabello humano está formada por escamas de $0,5\text{ }\mu\text{m}$ de grosor que se solapan unas con otras en mayor grado que en el caso de la lana, hasta un máximo de 5-6 escamas, confiriendo a la fibra mayor rigidez estructural. En los apartados que siguen, se describen en mayor detalle las partes componentes de la cutícula.

Tabla 1.2. Contenido en cistina y grosor aproximado de las capas constituyentes de la cutícula (Feughelmann 1997).

	% Cistina	Grosor (nm)
Epicutícula	12	5-7
Exocutícula "A"	35	300
Exocutícula "B"	15	
Endocutícula	3	200-300

1.1.1.2. Epi-cutícula

Cada célula de la fibra está recubierta de una fina membrana, la membrana citoplasmática, que cuando se encuentra en la parte exterior de la fibra se denomina epicutícula. La epicutícula es una membrana discontinua que, en los puntos en que entra en contacto, está firmemente unida entre sí por el cemento intercelular (que se describe más adelante).

La epicutícula, como suele ocurrir en todas las membranas biológicas, es de naturaleza proteica (con un 12% de cistina) y contiene un cierto porcentaje lipídico.

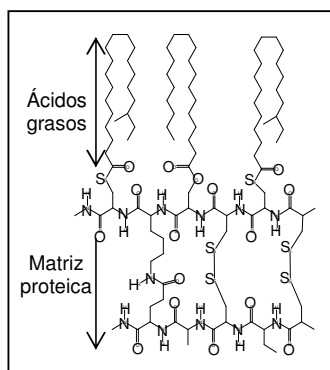


Fig. 1.3. Esquema de la epicutícula de las fibras queratínicas de acuerdo con el modelo de Negri (Negri 1993a).

La superficie de las células cuticulares es hidrofóbica debido a la presencia de una monocapa lipídica de ácidos grasos, principalmente ácido metileicosanoico (65%) (Negri 1993b) (*fig. 1.3.*). Esta monocapa se denomina “Fatty-Layer” y está unida covalentemente a la matriz proteica de la epicutícula mediante enlaces tipo ester o tioéster. Por ello, según Kamath (Kamath 1977) el estudio del comportamiento de mojado puede ser utilizado como una medida de las alteraciones superficiales sufridas por las fibras.

1.1.1.3. Cemento Intercelular

Cuando dos células de una fibra se encuentran yuxtapuestas, no suelen estar en contacto directo, sino que se encuentran unidas por una capa proteica que se denomina cemento intercelular. El término “complejo membranoso celular” (CMC) se aplica a toda la estructura consistente de dos membranas adyacentes y el cemento que las une. Se considera que dicho cemento es de naturaleza no queratínica, y por tanto posee un contenido muy bajo en cistina, por lo que es lábil y se disuelve en ácidos, álcalis, agentes oxidantes, reductores y enzimas. El CMC es el único componente que se halla presente en la fibra en forma de una fase continua.

1.1.1.4. Exocutícula

Por debajo de la epicutícula, y firmemente adherida a ella se encuentra una capa proteica más gruesa, la exocutícula, que es esencialmente de naturaleza queratínica y constituye

aproximadamente un 5% del peso de la fibra de lana. Consiste en dos subcapas, la más externa o A y la más interna o B (*fig.1.2*).

1.1.1.5. Endocutícula

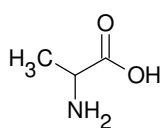
La endocutícula se encuentra por debajo de la exocutícula, y es una capa de material proteico no queratínico. Al igual que la exocutícula, constituye aproximadamente el 5% del peso del total de la fibra. A causa de su bajo contenido en cistina (3%), es relativamente lábil y puede ser extraída por digestión con enzimas proteolíticos y ser disuelta por ácidos.

1.1.1.6. Córtex

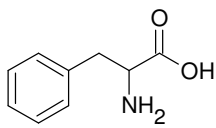
El córtex es el componente con mayor contribución a las propiedades mecánicas de la fibra y está constituido por células corticales de sección irregular con elevado empaquetamiento y orientación paralela al eje de la fibra. Cada célula cortical está separada de su vecina por el complejo membranoso celular (Feughelman 1997).

1.1.2. Propiedades químicas

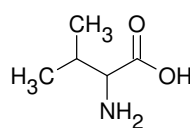
Las cadenas polipeptídicas de la α -queratina están formadas por condensación de los diecinueve diferentes α -aminoácidos (*figs. 1.4. y 1.5*), unidos unos a otros mediante enlaces tipo amida (Rippon 1992).

Aminoácidos de naturaleza hidrofóbica:

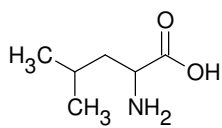
Alanina



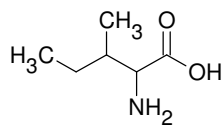
Fenilalanina



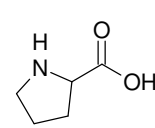
Valina



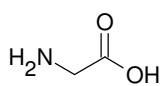
Leucina



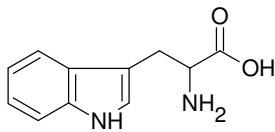
Isoleucina



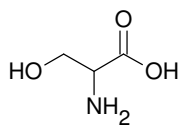
Prolina



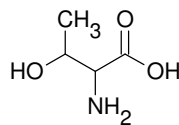
Glicina



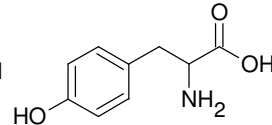
Triptófano

Aminoácidos de naturaleza hidroxílica:

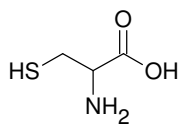
Serina



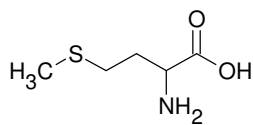
Treonina



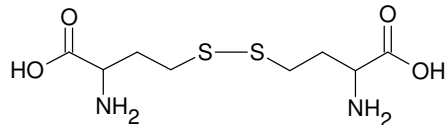
Tirosina

Aminoácidos de naturaleza azufrada:

Cisteína



Metionina



Cistina

Figura 1.4. Aminoácidos constituyentes de la queratina de naturaleza hidrofóbica, hidroxílica o azufrada (adaptado de Rippon 1992)

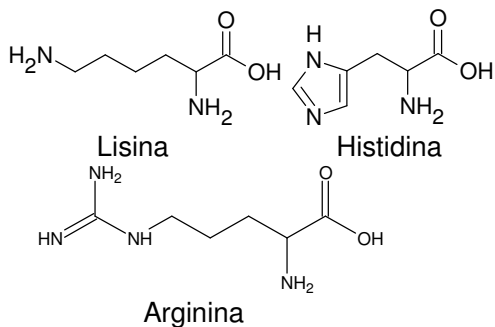
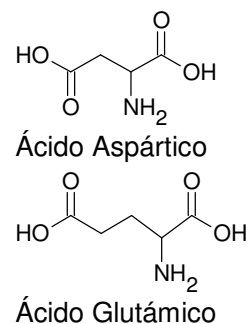
Aminoácidos de naturaleza básica:AA de naturaleza ácida:

Fig. 1.5. Aminoácidos constituyentes de la queratina de naturaleza básica o ácida (adaptado de Rippon 1992)

El enlace disulfuro del aminoácido cistina permite la formación de enlaces entre diferentes cadenas proteicas o diferentes partes de una misma cadena, lo que hace que la queratina sea químicamente más estable y físicamente menos soluble que la mayoría de proteínas. La queratina también contiene numerosos residuos de aminoácidos con cadenas laterales polares (ácidas o básicas) (*fig. 1.5*) y numerosos átomos de hidrógeno colocados en posiciones que les permiten establecer enlaces de hidrógeno intercatenarios. Los enlaces iónicos entre los grupos terminales de aminoácidos ácidos (COO^-) y básicos (NH_3^+) de las cadenas laterales contribuyen, junto con los enlaces de hidrógeno, a estabilizar la estructura de la queratina seca, mientras que ambos tipos de enlace se van rompiendo a medida que la queratina absorbe agua (hasta un 34% de su peso en seco). Los enlaces disulfuro no se ven afectados por la presencia de agua, mientras que los enlaces

hidrofóbicos entre cadenas apolares tienen lugar, únicamente en presencia de un elevado contenido en agua (Makinson 1975).

1.1.3. Propiedades físicas

Las propiedades físicas de las fibras queratínicas dependen de forma marcada de su contenido en agua absorbida, lo que se cumple tanto para la cutícula como para el resto de la fibra. El agua actúa como plastificante, puesto que reduce las interacciones entre grupos ácidos y básicos por rotura de puentes de hidrógeno, reblandeciendo por tanto, la queratina. De todos modos, los enlaces disulfuro previenen la disolución de la fibra y limitando mucho su reblandecimiento.

1.1.3.1. Propiedades de las fibras de lana húmedas: fieltrado

Uno de los principales problemas que presentan los tejidos de lana es la reducción indeseable de su área (encogimiento), que tiene lugar durante el lavado en medio acuoso.

Aunque la principal causa del encogimiento de la lana es el encogimiento por fieltrado, típico de muchas fibras animales, su encogimiento es resultado de tres fenómenos:

- *Expansión higral*: es la modificación reversible de las dimensiones de los hilos y tejidos de lana debido a la humedad relativa del ambiente. En las fibras de lana, al aumentar la humedad, aumenta el contenido en agua de las fibras,

incrementando consecuentemente sus dimensiones superficiales. La expansión higral ha sido estudiada por varios autores que han mostrado que es debida a cambios en la curvatura de la fibra (Cednäs 1961, Baird 1962, Baird 1967 Kopke 1972).

- *Encogimiento por relajación*: es un proceso que tiene lugar la primera vez que se introducen hilos o tejidos en solución acuosa o se exponen a humedad relativa elevada, y consiste en una contracción longitudinal irreversible. Es causado por la liberación de la tensión a la que están sujetas las fibras durante los procesos de hilatura y tejeduría.

- *Encogimiento por fieltro*: a diferencia del de relajación, el encogimiento por fieltro únicamente tiene lugar en las fibras de lana y otras fibras animales y es de carácter irreversible y progresivo.

El fieltro es un proceso de compactación y enmarañamiento de fibras que tiene lugar bajo agitación mecánica, fricción y presión en presencia de calor y humedad.

El fieltro se utiliza para producir fieltros y telas no tejidas a partir de flocos de lana. También se utiliza, en los procesos de acabado de batanado para proporcionar un acabado característico suave y uniforme a determinados tipos de tejido de lana.

Las escamas forman una estructura tipo rastrillo (*fig. 1.6*) que origina un efecto de fricción direccional (Feughelman 1997) que tradicionalmente se ha considerado el causante del encogimiento de los tejidos de lana. Otras fuentes (Makinson 1975) atribuyen el encogimiento por fricción de las fibras a parámetros de adhesión (fuerzas de Van der Waals) y de deformación, además de al efecto principal de anclaje atribuido a la geometría de las fibras.

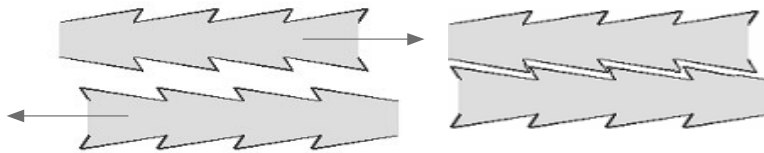


Fig. 1.6. Ilustración del mecanismo de anclaje que provoca el fieltrado de los tejidos de lana.

Cuando los tejidos sufren fieltrado, reducen su área, encogiéndose de forma irreversible. El encogimiento debido al fieltrado va incrementando en los lavados sucesivos (aunque cada vez en menor medida), y da lugar a que los hilos individuales puedan llegar a no distinguirse con claridad en la estructura del tejido enfieltrado. Dicho encogimiento es indeseable una vez el tejido ha sido acabado y confeccionado, por lo que si las prendas han de ser lavadas, se debe prevenir dicho fenómeno mediante tratamientos de antiencogimiento.

1.1.3.2. Modificación de las propiedades de fricción en húmedo: acabados inencogibles

Con el objetivo de reducir el encogimiento por fieltrado y permitir así el lavado a máquina de tejidos y prendas de lana se han desarrollado algunos procesos que se pueden clasificar en dos grandes grupos:

- *Tratamientos degradativos (de oxidación):*

Los tratamientos degradativos de antiencogimiento actúan por ataque químico modificando la cutícula de las fibras de lana, produciendo el efecto común de suavizar las escamas, generar grupos hidrófilos en la superficie y reducir la fricción.

Tradicionalmente, estos tratamientos se han llevado a cabo utilizando uno de los siguientes agentes liberadores de cloro: hipoclorito sódico, dicloroisocianurato sódico, o cloro (ya no se utiliza).

El tratamiento más antiguo es el que utiliza hipoclorito sódico, aunque presenta el inconveniente que es difícil controlar la cantidad de cloro activo, por lo que las características de la fibra de lana pueden cambiar de forma importante, proporcionando además resultados irregulares. El dicloroisocianurato es más ventajoso porque libera el cloro de forma gradual, reduciendo por tanto el riesgo de dañado de la fibra.

Todos estos agentes basados en el cloro se han visto limitados recientemente puesto que reaccionan con componentes e impurezas (solubles o convertidas en sustancias solubles) en la lana, para formar compuestos orgánicos halogenados adsorbibles (AOX).

Por ello se han desarrollado tratamientos oxidativos alternativos, valorándose en particular peroxisulfato, permanganato potásico, enzimas y descarga corona. También se ha utilizado ácido permonosulfúrico así como tratamientos reductores, con distintos grados de efectividad (Makinson 1975). De todos modos, el único de estos procesos disponible en la actualidad es el del peroxisulfato, muy similar al tratamiento con cloro pero que no genera cloroaminas.

Tanto en los productos basados en cloro como en peroxisulfato, se añade un antioxidante (sulfito sódico) para realizar un post-tratamiento reductor que evite dañado y blanqueo de la fibra de lana a pHs alcalinos (E. IPPC Bureau 2003).

Ello consigue un efecto de antiencogimiento, aunque con la desventaja de degradar el córtex y en algunos casos, de generar aguas residuales altamente contaminantes.

- *Tratamientos aditivos (con resinas):*

Este tipo de tratamientos se basan en la deposición de polímeros en la superficie de la lana para formar una capa hidrófila que en contacto con el agua se hincha, enmascarando la estructura escamosa de las fibras (Maclaren 1981).

El polímero utilizado debe presentar una elevada substantividad por la lana. De todos modos, habitualmente se utilizan procesos combinados degradativos y aditivos, aplicándose polímeros catiónicos, tras los pretratamientos oxidantes y reductores que confieren características aniónicas a la superficie de la lana (E.IPPC Bureau 2003).

La combinación de procesos más antigua es el denominado Hercosett (C.S.I.R.O.), que en líneas generales consiste en un pretratamiento con cloro en medio ácido seguido de la aplicación de una resina de poliamida-epiclorhidrina. El proceso Hercosett se ha utilizado ampliamente durante años como acabado antiencogible para la lana en distintas etapas del proceso productivo debido a su bajo coste y elevados efectos de calidad. De todos modos, los efluentes de este proceso muestran valores elevados de COD y concentraciones altas de AOX. La formación de AOX es atribuible tanto al oxidante como a la resina.

Se han desarrollado resinas alternativas basadas en poliéteres, aminopolisiloxanos, mezclas sinérgicas de poliuretanos y

polidimetilsiloxanos, pero todas ellas presentan limitaciones respecto a su aplicabilidad.

Se han desarrollado también nuevos procesos, pero hasta el momento, los resultados conseguidos con el proceso Hercosett no han podido ser emulados (E.IPPC Bureau 2003).

- *Quitosano:*

El biopolímero catiónico quitosano (*fig. 1.7*) es un poli(1,4)-amino-2-deoxi- β -D-glucano, habitualmente obtenido por desacetilación parcial de la quitina. La quitina es un producto ampliamente presente en la naturaleza como componente de determinados hongos, exoesqueleto de insectos e invertebrados marinos (cangrejos y gambas). La química del quitosano es similar a la de la celulosa, con la particularidad de que dispone de un grupo amino que sustituye al grupo 2-hidroxil de la celulosa (Jocic 2004).

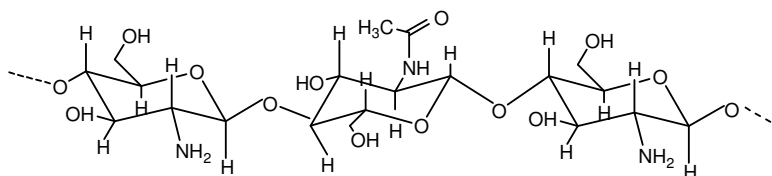


Fig. 1.7. Estructura molecular del quitosano

Las propiedades químicas más importantes del quitosano se atribuyen a su carácter poliamino, que hace que el biopolímero sea soluble en medio acuoso a pH ácido, esté cargado positivamente y le confiera propiedades bio-adhesivas. Las propiedades biológicas del quitosano incluyen

biocompatibilidad, biodegradabilidad, no toxicidad y propiedades anti-microbianas (Pelletier 1990).

Estas propiedades químicas y biológicas son la base de un número importante de aplicaciones potenciales en el campo de la alimentación, la agricultura, en productos del cuidado de la piel y el cabello, en membranas y microcápsulas, así en como tratamientos biomédicos y de tratamiento de aguas residuales (Van Luyen 1992).

Entre otros, se ha demostrado recientemente que el quitosano mejora el recubrimiento del colorante en la tintura de fibras inmaduras de algodón (Mehta 1997) y que puede ser utilizado como espesante y ligante en la estampación con pigmentos del algodón (Bahmani 2000). Otros autores (Canal 1998, Canal 1999, Julià 1998) han mostrado que la aplicación superficial de quitosano incrementa el rendimiento de tintura proporcionando funcionalidades añadidas al tejido como biocompatibilidad o propiedades antimicrobianas. Más recientemente (Canal 2005) se ha demostrado que la aplicación de quitosano en algodón biodescrudado aumenta el rendimiento de tintura de forma directamente proporcional al porcentaje de quitosano añadido.

En el acabado de la lana, el quitosano ha sido utilizado como un agente de resistencia al encogimiento por su capacidad de recubrimiento de la estructura escamosa de la fibra (Julià 2000, Pascual 2001) y como un agente de mejora de la tintabilidad de la lana (Jocic 1997).

1.2. POLIAMIDA 6

La poliamida 6 o nylon 6, es una poliamida alifática obtenida mediante reacción de policondensación del ácido aminocaproico, cuya estructura química se representa como (fig. 1.8):

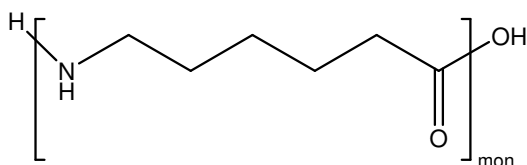


Fig. 1.8. Estructura química del monómero de la poliamida 6.

La molécula de poliamida se caracteriza por contener un grupo amida -CONH- , como parte constante de la cadena y presentar una ordenación regular con secuencia ABAB de sus cadenas macromoleculares. Las poliamidas son convertidas en fibras, films y otros productos mediante procesos de fusión y extrusión o moldeo según los casos. Se designan de forma genérica con el término nylon (Gacén 1986). Dentro de las fibras químicas, el nylon representa el 13% de la producción mundial en toneladas/año (F.E.Bureau 1998).

1.2.1. Fibras Textiles

1.2.1.1. Estructura Química, Cristalinidad y Orientación

La fibra de poliamida 6 se obtiene mediante hilatura por fusión, y el posterior estiramiento de los filamentos da lugar a una

elevada orientación de las cadenas poliméricas en el sentido del eje de la fibra. Dicha orientación en estado sólido es la base de las propiedades de esta fibra textil.

La estructura química, cristalinidad, orientación molecular y los tratamientos mecánicos, térmicos e hidrotérmicos previos a la tintura tienen una gran influencia sobre la afinidad del nylon por los colorantes (Gacén 1986) y, por tanto, su grado de tintabilidad, y sus propiedades técnicas de procesado y utilización. Sin duda, muchos de los problemas que aparecen durante el proceso textil de las fibras de poliamida tienen su origen precisamente en las características que acabamos de enunciar.

Según Fraser (Fraser 1972), en materiales poliméricos como el nylon, que contiene una unidad sencilla que se repite, se dan dos tipos de organización. En las regiones cristalinas se da una regularidad tridimensional en la ordenación de las cadenas macromoleculares, mientras que en las regiones amorfas la conformación de las cadenas es al azar, orientadas (tras el estiraje) en el sentido del eje de la fibra. En estas regiones amorfas orientadas, las moléculas de nylon 6 adquieren conformación al azar, dando lugar a estructuras relativamente abiertas, con pocos puentes de hidrógeno, lo que permitirá la difusión de colorantes y de productos capaces de interaccionar con las cadenas macromoleculares de estas zonas. A menudo se aplica un concepto similar a los tejidos que contienen fibras queratínicas, a pesar de que la cristalinidad es muy difícil de

definir y de determinar en una estructura tan compleja como la de las fibras queratínicas.

Hay diferentes modelos que explican la acción combinada de las macromoléculas de las áreas amorfas y cristalinas. Basándose en distintos modelos estructurales, Prevorsek (Prevorsek 1977) desarrolló un modelo de tres fases que considera que además de las zonas amorfas y cristalinas, existe una segunda fase amorfa de cadenas intermedias como se muestra en la *figura 1.9*.

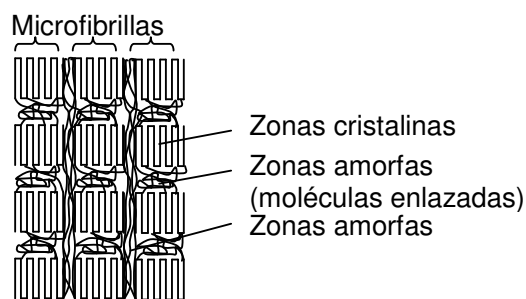


Fig. 1.9. Modelo estructural de la poliamida desarrollado por Prevorsek.

La relación de estirado de las fibras, así como los tratamientos térmicos de hilos y tejidos pueden modificar apreciablemente la microestructura de la fibra y por tanto influir sobre la tintabilidad de los hilos de nylon, tanto con colorantes ácidos, de complejo metálico o dispersos.

La presencia de agua en la poliamida rebaja la temperatura de transición vítrea (T_g) produciendo un efecto plastificante en la

fibra, y por tanto facilita la tintura a temperaturas más bajas que otros polímeros sintéticos (este fenómeno proviene de los puentes de hidrógeno entre el agua y los grupos amida y se conoce como relajación β , mientras que los puentes de hidrógeno de los grupos amida entre sí en ausencia de agua originan la denominada relajación γ) (Forsström 1999).

El tamaño, la naturaleza de las regiones cristalinas y el grado de orientación molecular son parámetros estructurales importantes de las fibras que pueden evaluarse por distintas técnicas, complementarias entre sí, como difracción de rayos X, birrefringencia, espectrofotometría IR, calorimetría diferencial y sorción de yodo, entre otros (Gacén 1986).

1.2.1.2. Estructura y morfología

La poliamida 6 ha sido descrita como un material heterogéneo, desde el punto de vista estructural, con una gran variedad de agrupaciones moleculares que se repiten de acuerdo con un modelo determinado. Estudios de difracción de rayos X han permitido distinguir las fases descritas en la *tabla 1.3*. La estructura de la celda unidad se muestra en la *figura 1.10*.

Tabla 1.3. Densidad de las distintas fases de la poliamida 6
(Gacén 1986)

Fase	Densidad (g/cm³)
Amorfa	1,084
Pseudohexagonal	1,159
Hexagonal	1,150
Monoclínica paracristalina	1,174
Monoclínica de Bunn (α)	1,230

La forma más estable y por tanto mayoritaria, es la forma α de Bunn, (*fig. 1.11*) que se caracteriza por:

- Cadenas macromoleculares con configuración planar totalmente extendida.
- Cadenas vecinas situadas en posición anti-paralela para poder formar todos los puentes de hidrógeno, que determinan la distancia entre cadenas ($2,88\text{\AA}$).

La forma paracristalina se presenta como un cristal imperfecto, mientras que las formas β y γ carecen de planos reticulares.

Las formas menos estables tienden a transformarse en la forma α durante el estirado y el calentamiento en aire o agua, mejorando la cristalinidad y orientación de la fibra.

La fibra no estirada consiste en una estructura amorfa que contiene humedad y parte de estructura gammacristalina. Entre 10-30 min después de la hilatura se inicia la cristalización, formándose una gran cantidad de fase γ pseudohexagonal y una pequeña cantidad de fases α y β .

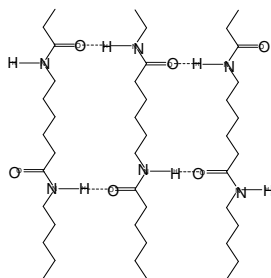


Figura 1.10. Estructura de la celda unidad de la poliamida 6.

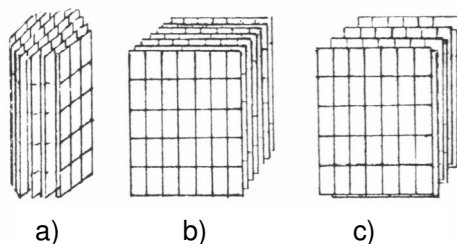


Figura 1.11. Representación esquemática de las variantes polimórficas de la poliamida 6: a) forma γ hexagonal b) forma β monoclinica c) forma α monoclinica (adaptado de Gacén 1986).

La estructura cristalina de la fibra de nylon 6 orientada depende de dos factores, del porcentaje de estiraje y de la temperatura a la que se realiza. Si la relación de estirado es inferior a 4 se forma la fase β o γ , en que los grupos amida están ordenados longitudinalmente a lo largo de la cadena, mientras que las cadenas pueden ser paralelas o antiparalelas y están parcialmente torcidas. Por aplicación de calor y estirado posterior, se elimina parcialmente la torsión y se modifica el alineamiento de las cadenas moleculares.

1.2.1.3. Propiedades Físicas

Las fibras de poliamida poseen elevada tenacidad, como consecuencia de sus elevadas cristalinidad y orientación molecular así como de las fuertes interacciones intermoleculares.

Al igual que otras fibras textiles, las poliamidas tienden a hidratarse con la humedad de la atmósfera (4,3% a humedad

relativa del 65%), aunque en menor grado que las fibras de lana (12%) (Lowe 1976).

Asimismo, tienden a degradarse y amarillear por efecto de la luz y la radiación ultravioleta. Por ello se les suele añadir estabilizadores a la luz como TiO_2 (Gacén 1986), que además se utiliza como mateante para reducir el brillo de las fibras.

1.2.1.4. Propiedades químicas

La reactividad química de las poliamidas es baja, lo que es de esperar teniendo en cuenta que la mayor parte de la cadena polimérica consiste en residuos hidrocarbonados. Aparte de los pocos grupos terminales, solamente los grupos amida y los carbonos en posición α son susceptibles de reacción química (Munden 1976), siendo la hidrólisis del enlace amida la reacción más habitual. El agua no es efectiva en la hidrólisis de la PA6 por debajo de 100°C ni siquiera a lo largo de periodos de años, pero a presión elevada y temperaturas superiores a 150°C se puede conseguir hidrólisis completa. Los álcalis son sólo ligeramente más efectivos que el agua. Las poliamidas son mucho más sensibles a los ácidos, especialmente los ácidos minerales que causan la hidrólisis lenta incluso en soluciones diluidas (Cook 1984).

Propiedades tintóreas

Teóricamente, las poliamidas se pueden teñir con todas las familias de colorantes pero, por poseer grupos amino terminales y carácter más hidrofóbico que el algodón, generalmente se tiñen con colorantes aniónicos o ácidos y premetalizados. En matices claros, también con determinados colorantes dispersos y, en menor medida, con colorantes reactivos. Las PAs 6.6 y 6 pueden teñirse también con colorantes catiónicos (básicos) cuando el contenido de grupos amino terminales es inferior a 25 meq/kg de fibra (Schmidlin 1963).

El mecanismo de tintura de la PA ha sido objeto de numerosos estudios en los que se ha relacionado la tintabilidad con la velocidad de difusión, los puentes de hidrógeno entre colorante y fibra, la intensidad de estas interacciones (afinidad) y la agregación de moléculas de colorante en partículas ocluidas en los intersticios o huecos entre cadenas moleculares (Gacén 1986).

Es bien conocido que los grupos amino son esenciales para la absorción de los colorantes aniónicos por las fibras de lana, seda y poliamida. Como el número de grupos amino en las fibras comerciales de poliamida es unas 20-40 veces menor que en la lana (20-50 meq/kg y 850 meq/kg, respectivamente) es difícil alcanzar matices intensos en las tinturas con colorantes ácidos simples. Esto es particularmente cierto para los colorantes que contienen más de un grupo sulfónico (Peters 1945). Este problema se ha resuelto técnicamente recurriendo a

colorantes ácidos y de complejo metálico que poseen un carácter más hidrofóbico. A este respecto, puede demostrarse que estos colorantes son absorbidos de acuerdo con dos mecanismos diferentes (Zollinger 1961); el primero consiste en la típica formación de una sal entre el anión colorante y el grupo amonio de la fibra. El segundo mecanismo obedece a la distribución del colorante no disociado según la ley de Nernst (mecanismo de disolución). Este último mecanismo puede ocasionar cierta hidrólisis, catalizada por ácidos, de los enlaces amida de la fibra cuando la acidez es demasiado elevada ($\text{pH}=2$), así como cuando a pH mayores (4-6) se tiñe durante tiempos más largos (Zollinger 1961, Greenhalgh 1962).

Se han propuesto muchos métodos para conseguir tinturas uniformes. En términos generales, la manera más sencilla de alcanzar una buena uniformidad consiste en teñir en condiciones tales que el colorante, difundiéndose desde la superficie de la fibra, se encuentre en un equilibrio al que le corresponda una cantidad apreciable de colorante en el baño. Estas son las condiciones más propicias para que los tejidos no uniformes se puedan teñir eventualmente con mayor uniformidad, correspondiendo el mejor comportamiento sin duda a los colorantes dispersos.

La estructura química, la cristalinidad, la orientación molecular y la preparación del tejido son factores que desempeñan un papel muy importante en la afinidad y el grado de tintabilidad del nylon.

En sus regiones no cristalinas, la PA6 posee una estructura más abierta que la PA 6.6, lo que favorece una mayor velocidad de difusión de los colorantes. La disponibilidad o posibilidad de formación de puentes de hidrógeno entre el colorante y la fibra es mayor en la PA6, por lo que esta fibra es también generalmente más teñible que la PA6.6 (Schmidlin 1963).

Para un mismo tipo de fibras, el porcentaje de cristalinidad influye significativamente en la tintabilidad. Por su parte, el grado de orientación impartido en el estirado post-hilatura influye también en la tintabilidad (Carter 1944, Vickerstaff 1954). Diferencias en el grado de cristalinidad o en el grado de orientación se traducen en tinturas desiguales.

En la tintura del nylon con colorantes aniónicos el pH del baño de tintura desempeña una misión fundamental. A pHs inferiores a 6,5 la fibra se hace fuertemente catiónica y absorbe el anión colorante con mucha rapidez. En estas condiciones el anión colorante se asocia rápidamente a los sitios de tintura más fácilmente accesibles y las heterogeneidades de la tintura conducen fácilmente a la aparición de barrados. Al estar fuertemente fijados a los grupos catiónicos de la fibra, estos colorantes se prestan muy poco a que la igualación mejore por migración, habiéndose demostrado que existe una relación directa entre la baja ionizabilidad de un colorante y su capacidad para dar tinturas igualadas.

Con colorantes ácidos de buena igualación, la absorción sobre nylon a pH comprendidos entre 3 y 7 se limita virtualmente a los

grupos amino terminales cargados (grupos amonio). Después de una absorción superficial, el colorante se difunde lentamente en el interior de la fibra, formando enlaces iónicos con los grupos amino terminales. A estos enlaces se suman los enlaces no polares (fuerzas de Van der Waals) (Gacén 1986).

Las técnicas de estudio de la modificación de la superficie de la poliamida por tratamientos con plasma han de ser útiles, en mayor o menor medida, para la evaluación de los efectos sobre la superficie de la fibra de lana. Son las analogías entre la superficie de la poliamida 6 y la matriz de la epicutícula de la fibra de lana (con los grupos amida en común) las que nos han llevado a la elección de esta fibra como modelo de estudio de la superficie de dicha fibra natural, así como su importancia individual dentro de las fibras sintéticas.

Como se detalla en el apartado siguiente, aunque existe abundante bibliografía sobre tratamientos con plasma de baja temperatura en distintos materiales, la literatura sobre tratamientos de plasma en poliamida es aún muy limitada. Teniendo en cuenta que la poliamida es un material de gran importancia industrial, es de interés obtener un mejor conocimiento de las posibles aplicaciones del plasma en la poliamida.

1.3. PLASMA

Un plasma se define como el estado particular de un gas (o de una mezcla de gases) que ha sido sometido a un importante aporte de energía, y que está formado por especies cargadas y neutras (iones, electrones, átomos, radicales neutros y moléculas excitadas) (Rouette 2001). El plasma se conoce también como “el cuarto estado de la materia”.

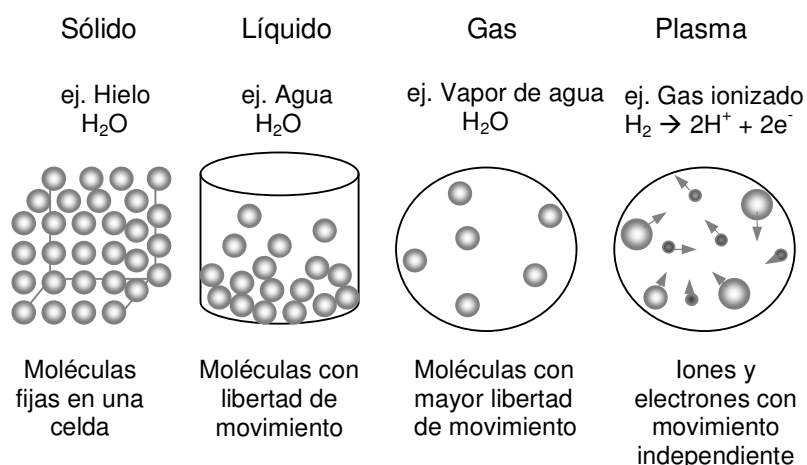


Fig. 1.12. Ilustración de la organización de las partículas en los cuatro estados de la materia.

Las diferencias principales entre los distintos estados de la materia se deben a la organización e interacciones entre las partículas (*fig. 1.12*). Al realizar un aporte creciente de energía se produce sucesivamente el cambio de fases de sólido a líquido y a gas, con grado de libertad cada vez mayor entre sus moléculas. El plasma constituye la fase con menor ordenación de electrones y de núcleos atómicos, y aunque es neutro desde

el punto de vista macroscópico, puede conducir la electricidad y ser manipulado mediante campos electromagnéticos.

A diferencia de los tres primeros estados de la materia, el plasma no suele darse de forma natural y espontánea en nuestro espacio vital, dado que necesita condiciones de energía (presión y temperatura) que se encuentran más habitualmente en ciertas regiones del espacio exterior. Esta energía puede ser de tipo térmico (ej. calentamiento de las estrellas) o de tipo eléctrico (ej. en el laboratorio, mediante descargas de corriente continua). Dicha energía, comunicada al gas mediante colisión entre las especies, conducirá a la excitación, disociación e ionización de los átomos y moléculas presentes.

Podemos distinguir dos tipos de plasmas: los plasmas fríos que poseen un grado de ionización (α) débil ($1 \gg \alpha = 10^{-7}-10^{-4}$) y los plasmas de alta temperatura, con grado de ionización elevado ($\alpha \approx 1$) relacionados con la fusión termonuclear controlada.

Los plasmas fríos son medios ionizados en los cuales la temperatura de los átomos y las moléculas neutras (T_0) es baja, comprendida entre 300 y 1000 K, mientras que los electrones captan la energía eléctrica suministrada para crear el plasma, de forma que su temperatura (T_e) es muy elevada, de 1 a 10 eV (1eV representa 11600 K). Son los electrones los que, por colisiones con el gas neutro proporcionarán sus propiedades reactivas a los plasmas fríos.

Dentro de la familia de los plasmas fríos, se distinguen los plasmas térmicos, que son habitualmente arcos eléctricos, en los que la temperatura de las especies neutras, de los electrones y de los iones es próxima y puede llegar a valores entre 3000 y 10000 K, siguiendo la potencia del arco. Los plasmas térmicos se encuentran por tanto en equilibrio termodinámico, sobre todo en el centro del arco. Los plasmas de no equilibrio termodinámico se caracterizan por una temperatura electrónica muy superior a la temperatura del gas ($T_e \gg T_0$) y son los denominados plasmas de descarga (Ricard 2004).

Las fuerzas eléctricas, y en concreto la longitud de Debye (λ_D) (descrita en detalle en 1.3.1) constituyen una noción importante en la física de plasmas. La longitud de Debye es la distancia de apantallamiento del potencial de un ión positivo por la nube electrónica en movimiento a su alrededor. El plasma no puede establecerse con neutralidad eléctrica si no se encuentra a dimensiones superiores a la longitud de Debye.

Por tanto, como muestra la *figura 1.13.*, en las descargas luminiscentes que constituyen la referencia de los plasmas fríos de no equilibrio termodinámico (en adelante plasmas de baja temperatura LTP), la densidad electrónica es de entre 10^{10} - 10^{12} e.cm⁻³ y las temperaturas electrónicas entre 1-10 eV, la longitud de Debye es próxima a 10^{-2} cm. La descarga luminiscente podrá establecerse en numerosos reactores, excepto en capilares de diámetro inferior al milímetro.

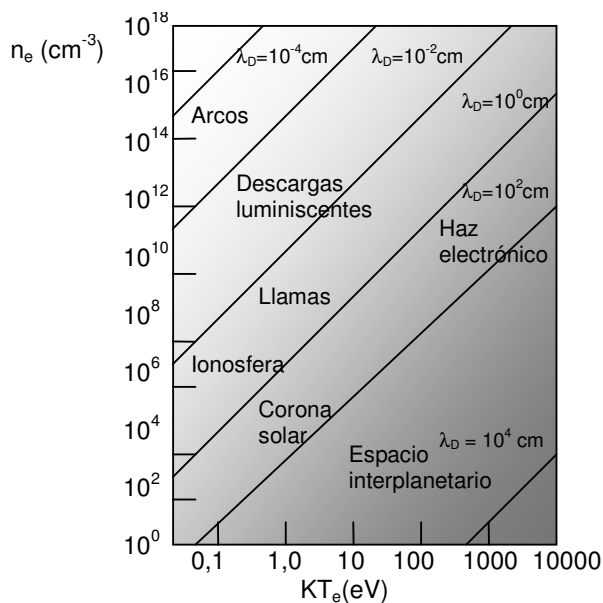


Fig. 1.13. Clasificación de distintos tipos de plasmas en función de la temperatura y de la densidad electrónica.

A lo largo de este estudio trabajaremos con plasma de baja temperatura de no equilibrio, puesto que en el caso de materiales textiles es necesario trabajar a temperaturas próximas a temperatura ambiente para evitar la degradación de la muestra. Lo denominaremos de forma genérica “plasma de baja temperatura” o simplemente “plasma”.

1.3.1. Parámetros destacables en los plasmas

Además de los parámetros fundamentales ya mencionados como la densidad electrónica (n_e) y la temperatura electrónica (T_e), en los plasmas generados a partir de descargas eléctricas,

son de especial relevancia los siguientes parámetros básicos (Chapman 1980):

- La longitud de Debye (λ_D), que se define como:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 k T_e}{e^2 n_e}} \quad [1.1]$$

Sustituyendo en la ecuación [1.1] los valores de la constante de Boltzmann k , de la permitividad del vacío ϵ_0 y de la carga del electrón e , se obtiene la siguiente expresión:

$$\lambda_D = 69,0 \sqrt{\frac{T_e}{n_e}} \quad [1.2]$$

La longitud de Debye λ_D determina la distancia a la que una perturbación electrostática se extiende hacia el interior del plasma antes de ser apantallada por la respuesta de las cargas de éste. En régimen estacionario, un plasma ha de cumplir la condición de neutralidad eléctrica, y en consecuencia, que las densidades electrónica (n_e) e iónica (n_i) sean prácticamente iguales. Por su definición, esta condición no se cumple en las regiones con dimensiones más pequeñas que λ_D . La neutralidad global de los plasmas impone que las dimensiones de los sistemas de plasma sean mucho mayores que λ_D .

- La frecuencia de plasma (ω_p): El plasma puede ser considerado globalmente como un sistema de osciladores acoplados cuya frecuencia característica es la frecuencia de plasma f_p .

$$f_p = \frac{\omega_p}{2\pi} = \frac{\sqrt{\frac{e^2 n_e}{M \epsilon_0}}}{2\pi} \quad [1.3]$$

donde, M es la masa de la partícula del plasma que se desplaza (electrones, iones, etc.).

Si el plasma (o parte de él) se perturba y se aleja de la neutralidad eléctrica, aparecen fuerzas que tienden a restablecer la neutralidad de carga. La frecuencia del plasma indica la velocidad de respuesta de las partículas del plasma a esta perturbación.

- Recorrido libre medio (λ_{mfp}) y frecuencia de colisiones (Ω_c): Un parámetro muy importante que caracteriza las colisiones en un plasma es el recorrido libre medio, que representa la distancia promedio que recorren las partículas antes de sufrir una colisión:

$$\lambda_{mfp} = \frac{1}{N\sigma} \quad [1.4]$$

donde N representa el número de partículas que sufren colisiones elásticas o inelásticas y σ se define como la sección eficaz de colisión.

Si una partícula se mueve con velocidad relativa v , la frecuencia de colisión Ω_c se expresa de la siguiente forma:

$$\Omega_c = \frac{v}{\lambda_{mfp}} = N\sigma v \quad [1.5]$$

1.3.2. Generación de un plasma

Los plasmas pueden ser producidos por descargas eléctricas entre electrodos, utilizando corriente continua, radiofrecuencia (RF) o microondas (UHF para ultra altas frecuencias o HF para altas frecuencias).

A bajas presiones, estas descargas siguen el régimen luminiscente. A presión atmosférica, se crean plasmas con descargas a altas tensiones pulsadas (descargas corona), o con cátodo aislante (descargas de barrera dieléctrica (DBD)).

1.3.2.1. Descarga en corriente continua (DC)

La descarga luminiscente a baja presión se realiza entre un cátodo y un ánodo, a presiones próximas al milibar. La descarga luminiscente presenta una ganancia catódica que es un espacio oscuro (sin luz) (*figura 1.14*), de varios milímetros de tamaño en función de la presión, donde se producen las principales variaciones del campo eléctrico y del potencial en el plasma.

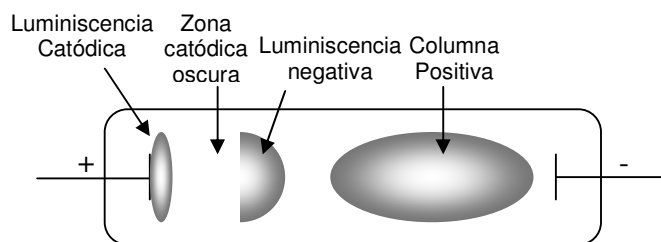


Fig.1.14. Descarga luminiscente entre cátodo (a potencial negativo) y ánodo (adaptado de Boenig 1982).

Los electrones liberados del cátodo (denominados electrones secundarios) por impacto de los iones positivos ionizan los gases más allá de la zona catódica oscura. Cerca de la zona de ganancia catódica se encuentra la luminiscencia negativa, una zona importante desde el punto de vista de que es fuente de iones y de especies activas para el tratamiento de materiales. La zona de luminiscencia negativa viene seguida por una columna positiva que se extiende hacia el ánodo, con un campo eléctrico homogéneo débil. En la columna positiva, la densidad de los electrones es igual a la de los iones positivos; son las condiciones denominadas de “plasma”. Dentro de la luminiscencia negativa hay un exceso de iones positivos. Así, para el tratamiento de superficies catódicas o para la producción de átomos metálicos por pulverización iónica del cátodo (PVD: Plasma Vacuum Deposition) la columna positiva se suprime acercando el ánodo al cátodo, para conservar únicamente la luminiscencia negativa. Para depositar capas finas a partir de gases en el plasma (PACVD: Plasma Assisted Chemical Vacuum Deposition) se puede conservar la columna positiva, que es una zona de plasma homogéneo y hacer depósitos sobre el ánodo.

1.3.2.2. Descargas de radiofrecuencia (RF) y microondas

La descarga de RF con electrodos interiores se esquematiza en la *figura 1.15 (a)*. La frecuencia comercial del generador de RF suele ser de 13,6 MHz, y está unido a un electrodo mediante un adaptador de impedancias que permite polarizar

negativamente dicho electrodo. También en este caso el cátodo genera una descarga luminiscente en que se mantiene únicamente la luminiscencia negativa. Este tipo de descarga se utiliza frecuentemente en microelectrónica, para grabar las superficies en posición catódica o para depositar films en posición anódica. La descarga de microondas (frecuencia comercial: 2,45 GHz) puede realizarse mediante antenas, en el interior del reactor de plasma, o en el exterior de un tubo de descarga mediante cavidades, tal como se muestra en la *figura 1.15 (b)* que ilustra un “surfatron”.

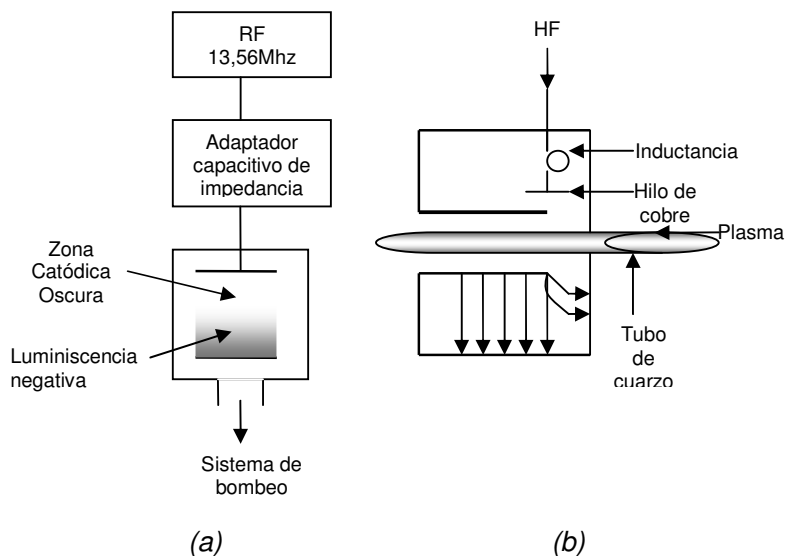


Fig. 1.15. Esquema de un reactor de descarga (a) de radiofrecuencia y (b) de microondas tipo surfatron.

En determinadas aplicaciones, puede ser de interés separar la zona de producción del plasma de la cámara de tratamiento. Es el caso, por ejemplo, de superficies de tratamiento frágiles como semiconductores, donde debe evitarse la inclusión de

iones, o como polímeros, donde la temperatura no debe sobrepasar los 100 °C. La inyección de gases apropiados en la post-descarga permite también obtener depósitos de capas finas de óxidos (CVD-post-descarga). La post-descarga en flujo, a presiones próximas al milibar (100 Pa), permite asimismo la difusión de especies activas sobre superficies complejas, con huecos e irregularidades (Ricard 2004).

1.3.3. Efectos superficiales del tratamiento con plasma

Los materiales tratados con plasma de baja temperatura pueden experimentar tres tipos principales de procesos (Mittal 1999):

- Ablación o “etching”, que consiste en la eliminación en seco de material de la superficie a través de la formación de productos de reacción volátiles.
- Modificación química de la superficie, mediante la incorporación de nuevos grupos funcionales o modificación de los ya existentes, pudiéndose alterar drásticamente las propiedades superficiales, como la adhesión.
- Deposición de capas finas, por reacción química de uno o más componentes volátiles precursores que den lugar a la formación de productos de reacción sólidos.

En la superficie de los materiales tratados con plasma suele predominar uno de estos procesos sobre los otros en función de las condiciones del tratamiento y del material en sí. Estos

procesos, por sí solos o en combinación, afectan a las propiedades físico-químicas de la superficie polimérica. Sin embargo, hay que tener en cuenta que otros parámetros como el tamaño y la distancia de los electrodos, el tipo de gas, la presión, u otros, pueden modificar los efectos del plasma sobre las superficies a tratar.

El tipo de gas utilizado en la generación del plasma tiene importancia desde el punto de vista de que las especies reactivas originadas (electrones, iones, radicales libres y especies metaestables) y la radiación electromagnética producida pueden reaccionar con el material a tratar introduciendo distintos tipos de grupos en la superficie, uniendo o escindiendo cadenas y, por tanto, produciendo efectos variados en sus propiedades superficiales.

El tratamiento de superficies mediante plasma puede dividirse en dos categorías, en función de las especies incidentes sobre la muestra:

- Plasma directo: si el material a tratar está situado dentro del plasma, la muestra se encuentra en contacto directo con las especies excitadas e ionizadas de la descarga y con la radiación ultravioleta.
- Post-descarga del plasma: si el material a tratar se encuentra alejado de la descarga directa del plasma, la muestra se encuentra en contacto, únicamente con las especies estables y metaestables no iónicas,

por lo que no está expuesto a la acción directa de las partículas cargadas del plasma. La post-descarga puede dividirse en dos regiones; una región muy luminosa llamada « pink » en la post-descarga próxima y una región llamada “Lewis Rayleigh” o post-descarga lejana.

Hasta la actualidad, y como se detalla en el punto 1.3.6., los estudios aplicados a materiales textiles se han centrado exclusivamente en tratamientos con plasma directo. En este trabajo de tesis, además de profundizar en el estudio de los tratamientos con plasma directo, se ha estudiado la viabilidad del tratamiento de materiales textiles en la post-descarga del plasma.

1.3.4. Aplicaciones del plasma en la industria textil

El plasma de baja temperatura puede utilizarse, entre otras muchas aplicaciones, para modificar fibras y productos textiles, como una alternativa ecológica y de ahorro energético a algunos de los procesos de acabado basados en la utilización de aditivos y productos químicos que generan residuos contaminantes.

Los efectos del tratamiento con plasma en fibras de lana se limitan a la capa superficial de 1-10 μm de profundidad, por lo que las propiedades físicas debidas al interior de las fibras permanecen intactas (Rouette 2001, Kim 2002), siendo por

tanto una técnica efectiva para modificar las propiedades superficiales del tejido de lana (Kan 1998).

Los primeros estudios para modificar fibras textiles por ablación con bombardeo de iones se realizaron a principios de los años 60. Anderson et al. utilizaron la ablación, por bombardeo de iones bajo atmósfera de argón, para preparar muestras de fibras sintéticas para estudios de microscopía electrónica, encontrando que los patrones de ablación se orientaban de forma perpendicular al eje de la fibra de un film estirado (Anderson 1960).

En los años 70 Byrne y Brown introdujeron la aplicación de los plasmas corona y de baja temperatura a tejidos de poliéster, nylon 66 y algodón, utilizando un reactor en discontinuo tanto con monómeros vinílicos volátiles como con argón. Utilizando reacciones de polimerización del plasma, los investigadores consiguieron realizar un recubrimiento polimérico delgado sobre los tejidos. Ello podría producir modificaciones interesantes como la mejora de las propiedades de anti-suciedad y de tintura con colorantes catiónicos (Byrne 1972).

Posteriormente, Yasuda y col. modificaron las propiedades de distintas fibras (incluyendo nylon 6) mediante tratamiento de plasma con cuatro gases no-polimerizantes obteniendo varias conclusiones; en primer lugar, en el tratamiento con plasma de materiales poliméricos, el transporte de masa habitualmente tiene lugar en dos direcciones (ej. los átomos no sólo migran de la superficie a la fase gaseosa (ablación) sino también en la

dirección opuesta, de la fase gaseosa a la superficie (funcionalización)). El efecto final del tratamiento con plasma es resultado de la competencia entre ambos fenómenos. En segundo lugar, las investigaciones sugirieron que podían producirse tejidos repelentes al agua a partir de fibras altamente hidrofílicas (ej. algodón) utilizando plasma de CF_4 . Cuando el hidrógeno estaba presente en la fase gas del sistema, los átomos de flúor podían ser implantados en la superficie de las fibras haciendo variar, por tanto sus propiedades originales (Yasuda 1984).

Rakowski y col. describieron las propiedades generales y aplicaciones potenciales de los tratamientos con plasma de baja temperatura sobre polímeros y fibras naturales (Rakowski 1982). Estudiaron el efecto del tratamiento de plasma en las propiedades adhesivas, la absorción superficial y el efecto de amarilleamiento de los tejidos. Se mostró que los cambios en el grado de blanco dependen tanto del pH, limpieza y contenido en humedad de los tejidos como del tipo de gas del plasma y los parámetros utilizados en el tratamiento (Rakowski 1983).

Hirano indicó que microcráteres de 0,1 a 1 μm de diámetro, que corresponden a la longitud de onda de la luz visible, son efectivos para incrementar la intensidad de color de la fibra de poliéster (Hirano 1984).

A principios de los años 90 Ryu y col. investigaron los efectos de la ablación por bombardeo y del tratamiento de baja temperatura con argón en la superficie de tejidos de poliamida

teñidos de negro. Los investigadores mostraron que el bombardeo crea microcráteres en la superficie de los tejidos teñidos; los microcráteres reducen la reflexión de la luz incidente incrementando por tanto la intensidad del matiz de los tejidos. En contraste, el tratamiento con plasma de argón no producía ningún efecto sobre la intensidad del matiz de los tejidos (Ryu 1992).

Okuno y col. presentaron la correlación entre cristalinidad y susceptibilidad al plasma de fibras de PET y de nylon 66. Trabajaron con fibras de distinta cristalinidad y utilizaron la pérdida de peso y la tintabilidad para medir la susceptibilidad de las muestras al tratamiento de plasma. Se mostró que la eficiencia del plasma disminuía al aumentar la cristalinidad hasta un valor límite determinado. Las muestras con cristalinidad superior a este límite mostraron el comportamiento opuesto. Los investigadores explicaron dicho fenómeno utilizando un modelo de tres fases y concluyendo que el plasma interacciona preferentemente con macromoléculas en el dominio tinteable, es decir en zonas no-cristalinas. Las fases cristalinas y semi-cristalinas fueron las menos afectadas por el tratamiento con plasma (Okuno 1992).

Desde 1990 Wakida y col. realizaron importantes estudios en el campo de aplicación de los plasmas de baja temperatura tanto en fibras naturales como en fibras químicas. Koo y Wakida examinaron las propiedades adhesivas de films de plástico (poliamida y p-aramida) tratados por bombardeo o con plasma de baja temperatura de argón, comprobando una mejora en la

tensión superficial crítica y en la resistencia al rasgado del film (Koo 1993). Estudios con fibras de p-aramida mostraron que la formación de microcráteres en la superficie de la fibra juega un papel importante en el incremento de la intensidad del color en la tintura de tejidos de dicha fibra (Kobayashi 1995a, Kobayashi 1995b).

Wakida y col. también investigaron la velocidad de tintura con C.I. Acid Blue 83 y C.I. Basic Violet 3 de fibras de nylon 6 pretratadas con plasma de baja temperatura de oxígeno. La medida del potencial zeta mostró que el plasma de oxígeno incrementaba la electronegatividad de las fibras de nylon 6, y los resultados de tintura indicaron que la velocidad de tintura de los tejidos tratados con plasma disminuía con el colorante ácido a causa de la repulsión aniónica en la superficie de la fibra y aumentaba para el colorante catiónico (Wakida 1996).

Otros estudios de tintura con colorantes naturales sobre tejidos de lana y de nylon 6 tratados con plasma de baja temperatura de oxígeno, tetrafluorocarbono y amoníaco mostraron que el K/S aparente del tejido de nylon después de la tintura no variaba con el tratamiento de plasma, mientras que aumentaba de forma importante en el caso de la lana tratada con plasma. Concluyeron que las diferencias se deben a las estructuras individuales de las fibras: a diferencia de la lana, el nylon 6 tiene una estructura uniforme, física y químicamente, por lo que el colorante difunde anular y uniformemente desde la superficie de la fibra hacia el interior con independencia del tratamiento con plasma (Wakida 1998).

Wakida y Tokino investigaron la influencia del plasma de baja temperatura y el plasma atmosférico sobre las propiedades superficiales de tejidos PET, nylon 6, y p-aramida entre otros, constatando la modificación química de la superficie e incrementando las propiedades de mojado y de adhesión de los tejidos (Wakida 1996).

Zuchairah estudió la post-aplicación de distintos sistemas poliméricos sobre tejidos de lana tratados con plasma de baja temperatura obteniendo resultados variables en cuanto a resistencia al encogimiento, pero confirmando una degradación de la fibra mucho menor que la que se obtiene con los tratamientos convencionales con cloro y resinas (Zuchairah 1997).

Kan, Chan y col. sometieron fibras de lana a plasma de baja temperatura, obteniendo muestras con mejores hidrofiliidad y propiedades electrostáticas superficiales a temperatura ambiente. También constataron mejoras en el fieltro y la tintabilidad de las muestras tratadas (Kan 1998a, Kan 1998b, Kan 1999).

Erra, Molina y col. estudiaron la modificación de fibras queratínicas y tejidos de lana mediante plasma de baja temperatura corroborando la mejora en las propiedades superficiales de mojado, tintabilidad, adherencia y resistencia al encogimiento. También estudiaron la influencia del tipo de gas, el tiempo de tratamiento y la mejora de la resistencia al

encogimiento obtenida mediante la post aplicación del biopolímero quitosano. Por otra parte, observaron la pérdida de las propiedades de hidrofiliidad de las fibras queratínicas con el tiempo transcurrido tras el tratamiento de plasma (Molina 2002b, Erra 1999).

Estudios mediante potencial zeta sobre la modificación de films de poliamida 6 tratados con plasma de amoníaco en función del tiempo mostraron que la introducción de grupos nitrogenados tiene lugar solo hasta que la degradación de la superficie por ablación se impone sobre la introducción de grupos funcionales (Tusek 2001).

Yip estudió el tratamiento de tejidos de nylon 6 con plasma de baja temperatura con tres gases diferentes (oxígeno, argón y tetrafluorometano) obteniendo cambios morfológicos, en las propiedades térmicas del tejido y en las propiedades mecánicas de los hilos, que atribuyó a las variaciones de la fuerza friccional interfibras inducidas por el plasma. La tintura de tejidos tratados con plasma de tetrafluorometano mostró una disminución en la velocidad de tintura así como un ligero incremento en la solidez del color de las fibras tratadas con respecto a las no tratadas (Yip 2002a, Yip 2002b).

Más recientemente Tascón y col. estudiaron los efectos del plasma en fibras de carbono para mejorar su interacción con la matriz en materiales compuestos (Paredes 2003). También estudiaron los efectos de plasmas de He, de N₂, O₂ y CO₂ y en PET (Almazán-Almazán 2005a, Almazán-Almazán 2005b).

La aplicación de procesos de plasma en la industria textil se considera una tecnología emergente que se valora como estratégica para la consecución de materiales textiles con nuevas propiedades, características y aplicaciones.

1.4. SUAVIZADO

Los tejidos y las prendas de vestir que son suaves al tacto son muy apreciados por ser confortables al uso, y también por su cayente y propiedades de corte y confección. Un agente suavizante se define como un auxiliar que una vez aplicado al material textil produce una alteración favorable del tacto. El tacto es una propiedad subjetiva que no puede ser fácilmente cuantificada, aunque se ha encontrado una relación entre los coeficientes de fricción (estáticos y dinámicos) y de tacto de los tejidos (Rouette 2001).

La mayoría de los procesos textiles de preparación y blanqueo, conllevan en mayor o menor grado la eliminación de aceites y el enfieltamiento de los tejidos, reduciendo la suavidad natural de los mismos. Los suavizantes deben reemplazar esta suavidad y esponjosidad natural. A menudo, un suavizante debe también reducir la tendencia de los tejidos a generar cargas electrostáticas. Por ello, en la formulación de suavizantes textiles se utiliza un amplio rango de compuestos químicos de constituciones muy diferentes que suelen contener un componente hidrofóbico que habitualmente contiene una cadena alquílica de 16-18 carbonos de longitud (Rouette 2001).

Las condiciones principales que debe reunir un suavizante textil se pueden clasificar en función de la modificación del tacto que se desea obtener y de los requisitos específicos de producción.

A continuación se enumeran distintos parámetros del tejido que tienen influencia en la modificación del tacto:

- Características del tejido: tacto, volumen, suavidad, cayente
- Propiedades mecánicas: elasticidad, resistencia a la abrasión, resistencia a la tensión, resistencia al rasgado, suavidad, tendencia al pildeo, confeccionabilidad.
- Propiedades funcionales: comportamiento a la humedad (hidrofílico/hidrofóbico), comportamiento antiestático, retardancia a la llama, resistencia a la suciedad, confeccionabilidad, prevención del arrugado, comportamiento antimicrobiano.
- Propiedades estéticas: matiz de color, solidez, grado de blanco, migración térmica.

Algunos de los factores de importancia a tener en cuenta de cara a la producción y manipulación de los suavizantes son:

- Aceptabilidad medioambiental (tanto en la fabricación como en el uso): biodegradabilidad, toxicidad, potencial irritante, potencial corrosivo, agotamiento del baño.
- Resistencia a: almacenamiento (restricciones a causa de los electrolitos), aguas duras, ácidos, álcalis, adecuación al proceso (formación de espumas), estabilidad al almacenamiento (calor, frío), resistencia a los procesos de secado y fijación.
- Manipulación: viscosidad, concentración, conservación de la emulsión, solubilidad.

- Compatibilidades: con el baño de blanqueo, de tintura, con el post-lavado reductor, con blanqueadores.

1.4.1. Clasificación de los suavizantes

En función de su origen y propiedades los suavizantes se pueden clasificar en naturales, semisintéticos y sintéticos (Rodríguez 1998).

Dentro de los suavizantes naturales se incluyen grasas y ceras, mientras que los semisintéticos son derivados sencillos de productos naturales e incluyen jabones, grasas y alcoholes grasos sulfonados. Por último, los suavizantes sintéticos incluyen suavizantes no iónicos, suavizantes aniónicos, suavizantes catiónicos y anfóteros.

Suavizantes catiónicos

Dentro de los suavizantes sintéticos, los suavizantes catiónicos constituyen la mayor parte del mercado de suavizantes textiles. Se basan en la acción de una cadena grasa de elevado peso molecular para llevar a cabo su efecto suavizante, mientras que su grupo solubilizante se basa en un grupo cuaternario para formar una sal soluble.

La parte catiónica de la molécula es atraída por la superficie de la fibra, de forma que se orienta en la superficie de la fibra para proporcionar los efectos óptimos de suavizado (*fig. 1.16*). Debido a esta atracción electrostática adicional, los suavizantes catiónicos presentan claras ventajas sobre los suavizantes

aniónicos y pueden proporcionar efectos que permanezcan tras los lavados.

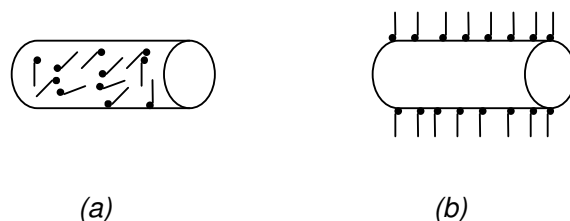


Fig. 1.16. Representación esquemática de la orientación de los tensioactivos catiónicos sobre la superficie de las fibras (que sumergidas en agua adquieren potencial negativo): a) baja concentración; b) alta concentración.

El carácter especial de los compuestos de amonio cuaternario les proporciona una posición dominante en el rango de suavizantes textiles basados en la buena solubilidad en agua, elevada adsorción sobre la superficie de la fibra, efectos antimicrobianos y buenos efectos suavizantes.

Antes de la aparición de los compuestos de amonio cuaternario, los suavizantes catiónicos presentaban las ventajas de proporcionar buen tacto, tener gran afinidad por las fibras textiles, buen poder antiestático y bajo poder espumante. También presentaban las limitaciones de reducir el grado de blanco e interaccionar con el color de las muestras, así como tener mala estabilidad térmica frente a colorantes dispersos, tener carácter hidrofóbico y baja biodegradabilidad.

Con la aparición de los compuestos de amonio cuaternario (*fig. 1.17*), se llevaron a cabo estudios comparativos con los

anteriores para determinar sus posibles ventajas y desventajas, obteniéndose los siguientes resultados (Nogues 1998):

- La absorción de ambos tipos de suavizantes en algodón no presenta diferencias sustanciales, mientras que en fibra acrílica los nuevos suavizantes de amonio cuaternario mejoran el rendimiento del proceso, aumentando la absorción sobre la fibra.
- Las clásicas ventajas atribuidas a los suavizantes catiónicos son válidas para los suavizantes de amonio cuaternario, que incluso las superan en algunos aspectos.
- Bajo poder espumante y mejora de la capacidad antiestática del suavizante por la presencia del grupo polar.

Además, los suavizantes de alquilamina superan las limitaciones que se atribuían comúnmente a los suavizantes catiónicos, puesto que:

- El grado de blanco no disminuye al someter los tejidos suavizados a un tratamiento térmico posterior.
- No alteran la solidez al lavado de los colorantes directos y reactivos.
- La disminución de la solidez a la luz en colorantes directos y reactivos se mantiene dentro de márgenes aceptables.
- Los valores de biodegradabilidad son mucho más altos que los que se obtienen para las estructuras catiónicas tradicionales

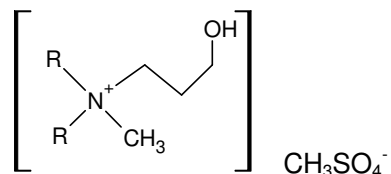


Fig. 1.17: Estructura de un suavizante catiónico de amonio cuaternario: Metilsulfato de N,N-di-(alquil modificado)-N-β-hidroxiethyl-N-metilamonio (R: cadenas C18-C20 modificadas)

Estudios posteriores (Puchta 1993) mostraron que a pesar de la mayor biodegradabilidad de los suavizantes catiónicos con grupo amonio cuaternario alquílico con respecto a aquellos a los que sustituyeron, su biodegradabilidad es aún baja, por lo que recientemente se han desarrollado nuevos suavizantes catiónicos (fig. 1.18) que en su molécula contienen un grupo éster entre el grupo catiónico y la cadena alquílica, y se denominan Esterquat, Diesterquat, DTIE (Di-tallow imidazoline ester).

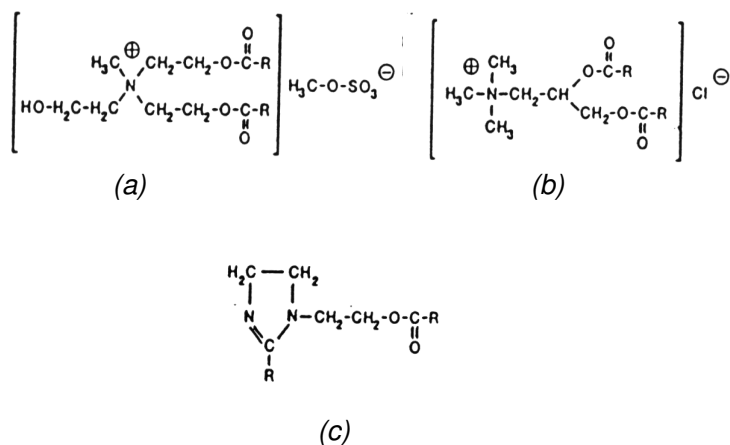


Fig.1.18. Suavizantes catiónicos biodegradables (a) Esterquat, (b) Diesterquat y (c) DTIE.

La elevada biodegradabilidad de estos suavizantes puede ser explicada imaginando que los enlaces éster actúan como puntos potenciales de rotura, obteniéndose moléculas menores que son más accesibles al ataque de los microorganismos (*fig. 1.19*).

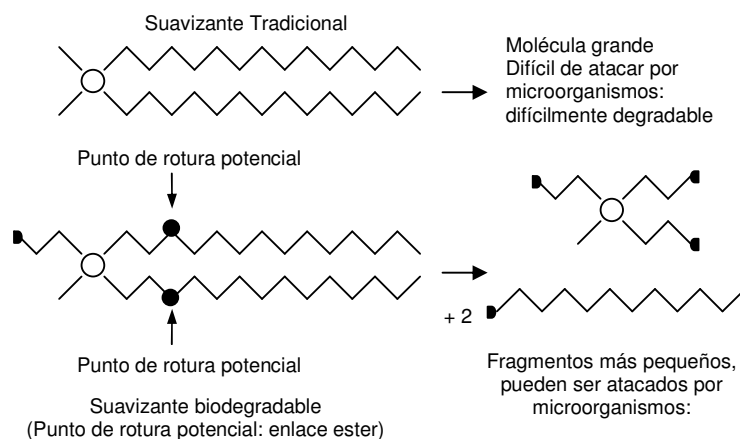


Fig. 1.19. Representación esquemática de los principios de degradación de dialquildimetil amonio cuaternarios y de esterquats (adaptado de Puchta 1993).

Suavizantes anfóteros

Las sales de amonio cuaternario, basadas en derivados de las betainas, en determinadas condiciones son buenos suavizantes. Si tienen una cadena grasa junto a un grupo básico o ácido pueden ser utilizados como suavizantes. Los productos de carácter anfótero tienen la siguiente estructura general (*fig. 1.20*):

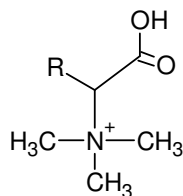


Fig. 1.20. Estructura general de un suavizante anfótero.

Las dispersiones de suavizantes no contienen grupos hidrófilos que proporcionen solubilidad en agua, sino que se combinan con los agentes emulsionantes adecuados para llevarlos a una forma que sea adecuada para utilizarlos en baños de acabado. El punto de partida para emulsiones suavizantes son las ceras, parafinas, ácidos grasos u otras cadenas grasas así como las siliconas.

Un grupo especial de productos dentro de las dispersiones de suavizantes son las emulsiones de siliconas, habitualmente dimetil-polisiloxanos (PMDS) de elevado peso molecular. Las siliconas proporcionan un tacto suave, lleno, brillante, elástico y de fácil confección a los tejidos, y tienen buena permanencia, siendo cada vez más utilizadas como suavizantes textiles (Carrión 1997).

Siliconas no reactivas:

Los PMDS (*fig. 1.21*) en emulsión fueron las primeras siliconas en introducirse en la industria textil como agentes de acabado, y tienen la siguiente estructura (Carrión 1997):

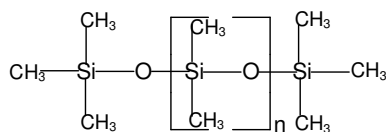


Fig. 1.21. Estructura general de los polidimetilsiloxanos.

Este producto es estable a la oxidación y su macromolécula es flexible. Los polímeros de PMDS confieren propiedades suavizantes a los tejidos debido a su cadena principal flexible, sus enlaces estables y sus fuerzas intermoleculares débiles. Al no ser un polímero reactivo el efecto de suavizado no es resistente a los lavados repetidos.

Estos polímeros se aplican principalmente al suavizado de algodón y sus mezclas pero su tacto ligeramente aceitoso ha provocado que no hayan sido aceptados para el suavizado de artículos de lana, para los que se prima un tacto más natural.

Siliconas reactivas:

Los polímeros de siliconas que reaccionan con los tejidos, consiguen un acabado más permanente.

- Polisiloxanos reactivos

En estos polímeros la reactividad se consigue introduciendo un hidrógeno o un grupo funcional hidroxil (-OH) en los extremos de la cadena o en la cadena de PMDS (*fig. 1.22*).

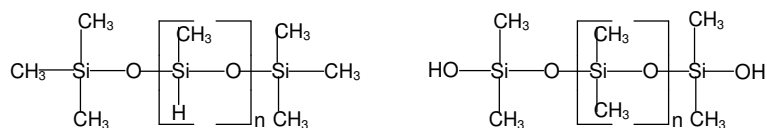


Fig. 1.22. Estructura general de dos polisiloxanos reactivos

El grupo hidrógeno dentro de la estructura se utiliza para proporcionar repelencia al agua, mientras que las mezclas con silanol son buenos sistemas elastoméricos que proporcionan una buena estabilidad y recuperación elástica.

Los polímeros que contienen el hidrógeno funcional, en presencia de agua y con catalizadores organometálicos, reticulan para producir una red de silicona sobre el tejido que le confiere buena repelencia al agua y mayor durabilidad que las siliconas no reactivas (fig. 1.23). Este efecto hidrofóbico lo proporcionan los grupos metilénicos que se orientan hacia el exterior del tejido.

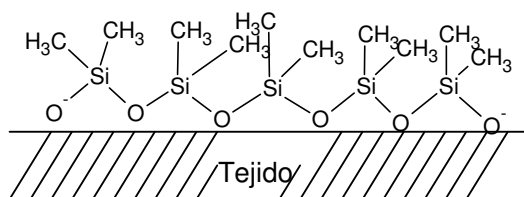


Fig. 1.23. Reticulación del siloxano para conferir propiedades hidrófobas al tejido

- Acabados elastoméricos de silicona

Los elastómeros de silicona son polisiloxanos de elevado peso molecular con grupos reactivos funcionales terminales (SiH o

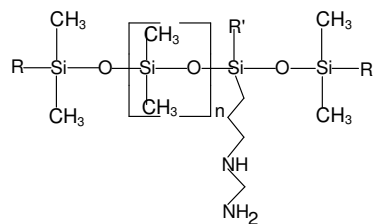
SiOH) que con los catalizadores adecuados reticulan sobre el tejido formando una película elástica y transparente de tacto suave y frío.

Al aplicarlos sobre algodón pueden reticular con los grupos hidroxilo a 150-170°C en presencia de catalizador, confiriendo buena estabilidad dimensional y aumento de resistencia al arrugado al tejido, y en lana proporcionan una mejora en el efecto de inencogibilidad.

Siliconas organofuncionales

Dentro del acabado textil, una parte importante la forman los polidimetilsiloxanos modificados, que se obtienen por sustitución de los grupos metilo terminales con distintos grupos orgánicos (*fig. 1.24*).

Una de las siliconas más destacadas se obtiene por la introducción de grupos amino sustituidos, además de otros grupos como ceras de silicona, poliéter siloxanos, grupos amonio cuaternario de siloxano, amida de siloxano, epoxi siloxano, etc.



R,R' = Me, OH, OMe

Fig. 1.24: Ejemplo de silicona organofuncional: Silicona de aminoetilpropil

Aminosiliconas: Los grupos aminofuncionales unidos a los polidimetilsiloxanos permiten una orientación y sustentividad mejorada de la silicona sobre el sustrato textil a causa de interacciones de Van der Waals o fuerzas electrostáticas en sustratos como celulosa, lana y poliéster. Esto lleva a un tacto muy suave que a menudo se describe como “supersoft”.

Debido a la naturaleza polar de estos productos (que en medio ácido se convierte en catiónico NH_3^+) se pueden aplicar por agotamiento o foulardado, y se puede aumentar la sustentividad de los aminosiloxanos incorporando grupos silanol reactivos al final de la cadena, que en caso necesario pueden reticularse para conseguir mayor durabilidad sobre el tejido.

El tacto suave de este tipo de siliconas viene acompañado por un cierto aumento en la hidrofobicidad de la fibra. Puesto que el contenido de humedad de las fibras de vestido viene determinado por la eliminación de la humedad de la piel, es crucial que las fibras sean hidrófilas para asegurar el confort. A pesar de que en el acabado textil las siliconas han sido originariamente valoradas por sus propiedades de repelencia al agua, actualmente la tendencia es a utilizar siliconas más hidrófilas (Carrión 1997).

1.4.2. Evaluación del tacto de los tejidos

Evaluar el tacto de un tejido puede ser considerado como una evaluación textil de alto nivel por su gran complejidad. Los resultados de la evaluación que combinen la evaluación subjetiva del tacto y los datos registrados en medidas objetivas pueden utilizarse para aplicaciones extensivas en la industria textil, como desarrollo de productos, mejora de procesos y control de calidad (Shyr 2004).

Un material textil suave debería tener una superficie o textura suave, ser agradable al tacto y muy flexible. La mayor parte de los estudios relacionados con la suavidad o el tacto de textiles se centran en la superficie y la compresibilidad. Estudios sobre la suavidad de las fibras de lana han utilizado, bien evaluaciones subjetivas o bien medidas de resistencia a la compresión como herramienta de evaluación objetiva (Liu 2004).

La resistencia a la compresión es un método objetivo de medir la compresibilidad de la fibra, y lana con mayor resistencia a la compresión suele ser más áspera. Otros estudios también indicaron que la compresibilidad de tejidos de punto aumenta y la rigidez al doblado disminuye a medida que la resistencia a la compresión de la fibra suelta disminuye (Liu 2004).

Al evaluar el tacto de tejidos de forma subjetiva, el evaluador habitualmente toca la superficie del tejido con uno o varios dedos y aprieta el tejido suavemente en la mano. Por tanto, la

percepción de dicho tacto incluye los complejos parámetros de compresión, sensaciones táctiles y efectos de textura. El grosor del tejido y el peso también contribuyen de forma importante a las evaluaciones subjetivas de la suavidad (Liu 2004).

Sin embargo, no existe un criterio claro para distinguir y evaluar el tacto genérico de distintos tipos de tejidos. Ello hace que sea difícil por parte de la industria, aplicar el tacto genérico de un tejido al de otro en el proceso de fabricación (Shyr 2004).

1.5. ESPECTROSCOPIA DE EMISIÓN ÓPTICA

Mediante espectroscopia de emisión óptica (OES) puede determinarse la calidad de las especies activas, su densidad y energía durante procesos de tratamiento de superficies mediante plasma (Ricard 1999).

Un equipo clásico en OES está formado por un monocromador, un fotomultiplicador, un amplificador de corriente y una grabadora (actualmente un ordenador). En los espectrofotómetros actuales el fotomultiplicador, el amplificador y la grabadora se sustituyen por un analizador multicanal CCD (Coupled Camera Device) que proporciona espectros ópticos rápidamente (Ricard 2005).

Valoración Quimioluminiscente

En la detección de átomos de oxígeno o nitrógeno se puede utilizar la técnica de valoración quimioluminiscente mediante monóxido de nitrógeno, NO (Gaillard 2000, Monna 2002, Ricard 1999).

Esta técnica se basa en la inyección de monóxido de nitrógeno (NO) en una post-descarga de plasma, se realiza en ausencia de muestra y comprende dos etapas sucesivas:

- La primera etapa consiste en valorar los átomos de nitrógeno, generados por un plasma de nitrógeno

molecular puro, en la cámara de reacción de la post-descarga.

- La segunda etapa permite valorar los átomos de oxígeno en la post-descarga de un plasma de oxígeno o de mezcla de N_2-O_2 .

La introducción de NO permite la producción de reacciones químicas cuyos productos (o una parte de ellos) se desexcitan emitiendo radiación luminosa que es registrada mediante espectroscopia óptica (ver reacciones [1.6] a [1.10]). La intensidad emitida es proporcional a la densidad de partículas que se desexcitan emitiendo radiación. Existe por tanto, una relación directa entre la intensidad luminosa medida y las especies generadas por reacción química.

Primera etapa: valoración del N atómico

En la *figura 1.25* se muestra la intensidad de emisión registrada en una post-descarga de N_2 en función del agente valorante (NO) añadido.

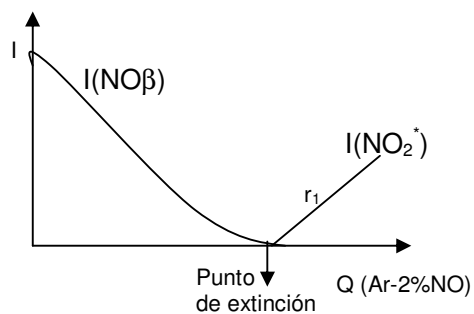
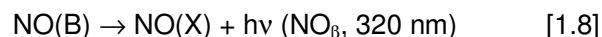


Fig. 1.25. Variación de la intensidad de emisión en función del NO añadido.

La *figura 1.25* puede explicarse teniendo en cuenta las diferentes reacciones que tienen lugar en función de la relación entre el flujo de nitrógeno atómico ($Q(N)$) y el flujo de NO ($Q(NO)$) añadido. El punto en que la intensidad de emisión es cero se denomina punto de extinción, y por tanto el flujo de NO en este punto se denomina $Q(NO_{ext})$. Se dan tres situaciones:

$Q(NO_{ext}) < Q(N)$: Cuando el flujo NO_{ext} , $Q(NO_{ext})$, es inferior al de N atómico, el NO reacciona con N para producir átomos de O que a su vez reaccionan con el N en exceso para producir NO_β , que emite a $\lambda = 320$ nm, de acuerdo con las siguientes reacciones:



(donde M es la molécula de gas neutro, en este caso N_2).

$Q(NO_{ext}) = Q(N)$: En el punto en que se igualan los flujos de NO_{ext} y N no se observa ningún tipo de emisión, puesto que todo el nitrógeno atómico N es consumido por NO. Por ello se denomina punto de extinción.

$Q(NO_{ext}) > Q(N)$: Cuando $Q(NO_{ext})$, es mayor que el flujo de N atómico, todos los átomos de N iniciales se transforman en átomos de O y N_2 ([1.6]), de forma que el NO introducido en exceso reacciona con O para producir emisión de NO_2^* a $\lambda = 570$ nm como sigue:



La densidad de N atómico [N] se obtiene por la medida de $Q(\text{NO}_{\text{ext}})$ en el punto de extinción entre las emisiones de NO_β y NO_2^* . De este modo es posible determinar la densidad de átomos de nitrógeno procedentes del plasma, a partir de $Q(\text{N})$, $Q(\text{N}_2)$, y calculando $[\text{N}_2]$, a partir de la presión de nitrógeno en el reactor.

$$\frac{Q(\text{N}_2)}{Q(\text{N})} = \frac{[\text{N}_2]}{[\text{N}]} \quad [1.11]$$

Además, la representación de la intensidad de NO_2^* frente al NO_{ext} introducido permite medir la pendiente r_1 de la recta obtenida.

Segunda etapa: valoración del oxígeno atómico

A partir de la valoración del nitrógeno atómico se puede llevar a cabo la valoración del oxígeno atómico, puesto que se puede correlacionar un valor de densidad de oxígeno atómico conocido (en la primera etapa: extinción del nitrógeno atómico) a una evolución de la intensidad de emisión de NO_2 de la cual se ha medido la pendiente (r_1).

La última etapa permite así la valoración del oxígeno atómico en una post-descarga de O_2 puro o de Ar- O_2 . El oxígeno molecular reemplaza al nitrógeno molecular en la mezcla de

gases generadores del plasma. Por tanto, en la post-descarga hay únicamente átomos de oxígeno, átomos de argón (en el caso de mezclas Ar-O₂) y moléculas de oxígeno. Una vez el agente valorante NO es introducido en la post-descarga, el oxígeno atómico se combina con el monóxido de nitrógeno mediante la reacción (d).

Así, se puede trazar la recta $I_{NO_2} = f(Q(\text{Ar-NO}))$, obteniéndose la pendiente r_2 , que según se ha demostrado (Villegier 2004), está relacionada con la densidad de oxígeno por la siguiente ecuación:

$$[O] = \frac{r_2}{r_1} [N] \quad [1.12]$$

1.6. TENSIOMETRÍA

La tensiometría incluye un amplio rango de técnicas de mojado. Dichas técnicas son capaces de detectar cambios superficiales a una profundidad aproximadamente de 0,5 nm en un material, por lo que es una de las técnicas superficiales más sensibles disponibles en la actualidad (Vogler 1993).

La clave para comprender los fenómenos de mojado está en el equilibrio entre las fuerzas adhesivas que se establecen entre el líquido y el sólido y las fuerzas cohesivas en el líquido. Las fuerzas adhesivas provocan que una gota de líquido se esparza sobre la superficie sólida, mientras que las fuerzas cohesivas en el líquido son las que producen los efectos de perlado en la gota, resultando el ángulo de contacto como consecuencia de la competencia entre ambas fuerzas.

1.6.1. Ángulos de contacto

El estudio del comportamiento de mojado es de interés puesto que los ángulos de contacto (θ) son la consecuencia observable macroscópicamente de las interacciones a nivel molecular (Bose 1993), y se interpreta como una medida cuantitativa del mojado de un sólido por un líquido.

La determinación del ángulo de contacto proporciona información muy valiosa sobre la superficie puesto que es una de las técnicas analíticas más sensibles para detectar cambios superficiales, incluso más que XPS (espectroscopia

fotoelectrónica) (Nakamatsu 1999). Podemos distinguir entre los ángulos de contacto estáticos y dinámicos (*fig. 1.26*).

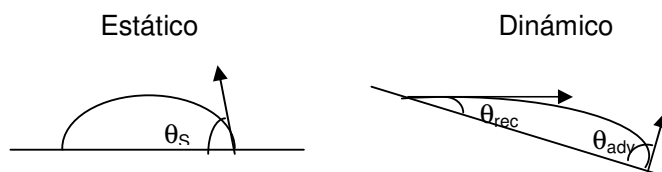


Fig. 1.26. Representación esquemática de los ángulos de contacto estáticos (θ_s) y dinámicos (de avance θ_{adv} y de retroceso θ_{rec}).

Cuando la velocidad en el punto de contacto entre el sólido y la gota es cero, este ángulo se denomina ángulo de contacto estático, mientras que si la velocidad es positiva (o negativa), el ángulo correspondiente se denomina ángulo de contacto dinámico de avance (o retroceso). A lo largo de este estudio determinaremos ángulos de contacto dinámicos.

En las situaciones límite en que $\theta = 0^\circ$, el líquido moja perfectamente al sólido, mientras que cuando $\theta < 90^\circ$ el sólido se considera hidrófilo y cuando $\theta > 90^\circ$ el sólido se considera hidrófobo.

1.6.2. Tensión interfacial sólido-líquido

La comúnmente denominada tensión interfacial sólido-líquido, γ_{SL} , consiste en el trabajo reversible necesario para formar una unidad de interfase sólido-líquido y se define mediante la siguiente ecuación:

$$\gamma_{SL} = (\delta G_{SL} / \delta \Omega_{SL})_{T,P,N_1,\dots,N_j} \quad [1.13]$$

donde, G_{SL} es la energía libre de Gibbs de la interfase sólido-líquido, y Ω_{SL} es el área sólido-líquido (Johnson 1993).

1.6.3. Ecuación de Young

En un sistema sólido-líquido, el equilibrio de mojado se define a partir del perfil de una gota en una superficie plana tal como se muestra en la *figura 1.27*.

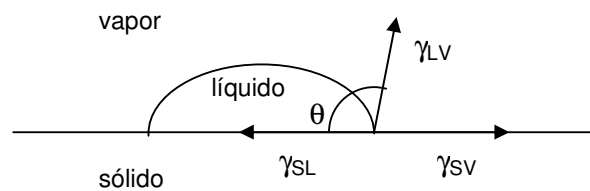


Fig. 1.27. Gota de líquido en una superficie sólida en equilibrio en que muestra el equilibrio de fuerzas en la interfase sólido-líquido-gas.

La ecuación de Young relaciona la tensión superficial γ_{SV} del sólido en el punto en que las tres fases están en contacto con el ángulo de contacto de equilibrio θ y fue desarrollada de forma rigurosa en base a conceptos termodinámicos por Gibbs:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} \quad [1.14]$$

donde, γ_{SV} es la tensión interfacial sólido-vapor, γ_{SL} es la tensión interfacial sólido-líquido, y γ_{LV} es la tensión interfacial

líquido-vapor y mide la tendencia de la gota a contraerse bajo las fuerzas de tensión superficial.

1.6.4. Histéresis

Se denomina histéresis del ángulo de contacto, a la diferencia entre el ángulo de contacto de avance máximo y el ángulo de contacto de retroceso mínimo, en las medidas de la fuerza de mojado. La histéresis del ángulo de contacto está causada por la existencia de distintos estados termodinámicamente metaestables en sistemas con tres fases en contacto. Cada uno de estos estados está caracterizado por un ángulo de contacto, y pueden estar producidos por la heterogeneidad química, la rugosidad, la contaminación y la deformación de la superficie.

Asimismo, se cree que en el caso de polímeros (como fibras de lana y cabello), la histéresis puede ser provocada por cambios en la orientación de los grupos superficiales del polímero que tengan lugar durante la medida del ángulo de contacto, pero solamente en caso de que los cambios sean a una velocidad aproximadamente del mismo orden que la del movimiento del límite de las tres fases. Si el cambio de orientación es muy rápido o muy lento, el sistema estará siempre en equilibrio, por lo que no habrá diferencias entre los ángulos de avance y retroceso, y este fenómeno no será causa de histéresis.

1.6.5. Método de Hüttinger

Los grupos químicos presentes en la superficie de un sólido determinan su química superficial y su comportamiento en presencia de agua, lo que resulta de vital importancia para poder prever su comportamiento a lo largo de los procesos posteriores a que pueda ser sometido (en el caso de fibras textiles, tintura, aprestos, lavados, etc.).

Las medidas del ángulo de contacto pueden ser utilizadas para hacer un seguimiento del estado de ionización de los grupos funcionales en la interfase del sólido-solución acuosa en función del pH (Berg 1993). Como ya hemos comentado en el apartado 1.2, el estado de ionización de los grupos funcionales en la superficie de las fibras, y por tanto, el pH de la solución, juegan un papel fundamental en los procesos de tintura.

Las sustancias de carácter anfótero dan lugar a gráficas aproximadamente horizontales, del ángulo de contacto en función del pH (*fig. 1.28 A*). Valores bajos del ángulo de contacto indican un mojado mejor de la superficie, y por tanto una mayor afinidad entre el sólido y el líquido de mojado, por lo que, por ejemplo, ángulos de contacto más bajos a pHs ácidos que básicos (*fig. 1.28 C*), indican que el sólido en cuestión dispone mayoritariamente de grupos con carácter básico en la superficie que interaccionan fuertemente con los grupos ácidos de la solución y viceversa para ángulos de contacto inferiores a pHs básicos (*fig. 1.28 B*).

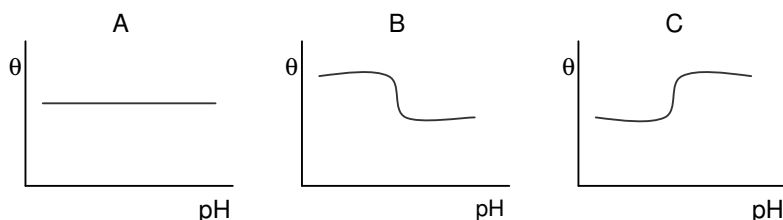


Fig. 1.28. Representación esquemática de las gráficas obtenidas en las valoraciones del ángulo de contacto de un material en función del pH (A) sustancia anfótera, (B) sustancia ácida y (C) sustancia básica.

1.6.6. Método de la placa de Wilhelmy

En la medida de ángulos de contacto estáticos o dinámicos destacan fundamentalmente dos técnicas (Johnson 1993): el método de la gota y el método de la placa de Wilhelmy.

El primero, (Le 1996) consiste en depositar una gota sobre una superficie horizontal y observarla utilizando un goniómetro que permite determinar con precisión la tangente del ángulo en el punto de contacto entre la gota y la superficie.

En la medida de las tensiones interfaciales, la balanza Wilhelmy pesa el menisco del líquido que se adhiere al perímetro de un material rígido (que puede ser una placa de platino, una fibra, etc.) a medida que éste avanza o retrocede, en el líquido en cuestión (fig 1.29) (Volver 1993).

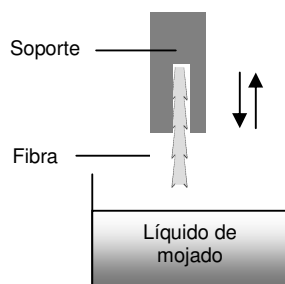


Fig. 1.29. Esquema del funcionamiento de la balanza de Wilhelmy para la medida del ángulo de contacto en fibras.

Estas medidas de fuerza se representan en función de la profundidad en el líquido, dando lugar a curvas de histéresis a partir de las cuales se pueden determinar las propiedades de mojado del sólido estudiado.

El método de Wilhelmy es un método indirecto de medida del ángulo de contacto en que la ecuación de balance de fuerzas es la siguiente:

$$F = F_g + F_m - F_f \quad [1.15]$$

donde F_g es el peso del sólido, F_m la fuerza de mojado, y F_f la fuerza de flotación

Al empezar el experimento se anula el peso del sólido por tara de la electrobalanza, por lo que la ecuación queda:

$$F = F_m - F_f \quad [1.16]$$

Este es el caso de la medida del ángulo de contacto de vara de PA6, y la fuerza de flotación es la ordenada en el origen

obtenida por regresión lineal de la fuerza medida (F), por lo que:

$$F_m = F - F_f \quad [1.17]$$

En fibras con diámetros micrométricos (como en el caso de fibras queratínicas), la fuerza de flotación es despreciable frente a la fuerza de mojado (Montes 1997).

Queda, pues:

$$F_m = \gamma_{LV} p \cos\theta \quad [1.18]$$

siendo p el perímetro de la fibra.

El ángulo de avance es el ángulo estable obtenido durante la inmersión de la muestra en el líquido de mojado, mientras que el de retroceso es el ángulo estable obtenido durante la emersión de la muestra del líquido de mojado. Este método presenta, frente al de la gota, las ventajas de tener una mayor sensibilidad, reproducibilidad, y ser independiente del operador, entre otros factores.

1.7. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO

La microscopía electrónica de barrido, conocida habitualmente por las siglas inglesas SEM (de Scanning Electron Microscopy) es una técnica muy adecuada para las necesidades de la investigación textil por la posibilidad de visualizar desde la superficie de las fibras, hasta la deposición de productos sobre fibras, hilos y tejidos, y de este modo fundamentar los procesos industriales de desarrollo de productos textiles.

Las muestras deben estar adecuadamente preparadas para la observación mediante el recubrimiento con metales para convertir la superficie a estudiar en conductora. En esta técnica un haz de electrones incide sobre la superficie de la muestra originando el efecto combinado de conducción de cargas y emisión secundaria de especies (Billica 1975), como electrones primarios, rayos X y electrones secundarios, entre otras, registrándose la señal de estos últimos para caracterizar la topografía de las fibras.

La uniformidad de los tratamientos de superficie juega un papel importante en su efectividad, por lo que debe ser cuidadosamente controlada para evitar el dañado de las fibras y conseguir los efectos deseados (Erra 2003). El SEM puede utilizarse como herramienta para el estudio de los efectos topográficos superficiales del plasma y la post-aplicación de suavizantes sobre los tejidos de lana.

1.8. ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRÓNICA DE RAYOS-X

La Espectroscopía Electrónica para el Análisis Químico (ESCA) o Espectroscopía Fotoelectrónica de Rayos X (XPS) se basa en la emisión de fotoelectrones por parte de los átomos de la superficie de un material al ser excitados por un haz monocromático de rayos X.

Dichos fotoelectrones son emitidos con una energía cinética que está relacionada con su energía de enlace. Dado que la energía de enlace varía con el tipo, el entorno químico y el grado de oxidación del átomo emisor, el análisis espectral de la emisión fotoelectrónica constituye un análisis elemental que describe la forma química de los átomos de superficie.

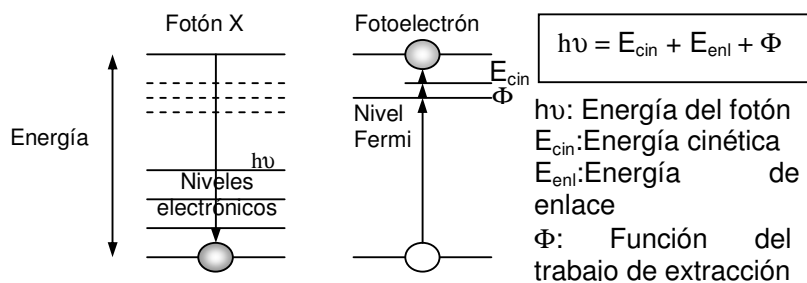


Fig. 1.29. Esquema del principio del mecanismo de la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X.

La profundidad de análisis de esta técnica es de algunos nanómetros, y el límite de detección se encuentra en el orden del tanto por ciento atómico. El XPS es una herramienta muy útil para el estudio cualitativo y cuantitativo de la química de la superficie de una muestra.

1.9. CALORIMETRÍA DIFERENCIAL DE BARRIDO

La definición generalmente aceptada de análisis térmico comprende el “grupo de técnicas en las que se mide una propiedad física de una sustancia y/o de sus productos de reacción en función de la temperatura mientras la sustancia se somete a un programa de temperatura controlado (Mackenzie 1979). La calorimetría diferencial de barrido (DSC) es una técnica de análisis térmico en la que se miden diferencias en la cantidad de calor entre una sustancia muestra y otra de referencia en función de la temperatura de la muestra, cuando las dos están sometidas a un mismo programa de temperatura controlado. La calorimetría diferencial de barrido ha sido hasta ahora el más ampliamente utilizado de todos los métodos térmicos (Gacén 2004).

En la caracterización de polímeros, la DSC puede proporcionar información valiosa de distintas transiciones de los mismos, como la temperatura de transición vítrea (T_g), la temperatura efectiva de un determinado tratamiento térmico (PEP: premelting endothermic peak) y la temperatura de fusión (T_f).

Para obtener datos en DSC se utilizan dos métodos, el de potencia compensada y el de flujo de calor. En DSC de potencia compensada, la muestra y el material de referencia son calentados por separado en dos pequeños hornos independientes, si bien sus temperaturas se mantienen iguales mientras las temperaturas aumentan (o disminuyen) linealmente (Brown 1988).

La lana es una fibra natural que aunque posee propiedades de confort apreciadas por el consumidor, presenta el inconveniente de encoger durante el lavado en medio acuoso. En una época en que la tendencia en el cuidado de las prendas es el “easy-care” (cuidado fácil), es imperativo que cualquier producto textil sea lavable a máquina.

Por ello se han desarrollado numerosos tratamientos para prevenir el encogimiento de las prendas de lana. Sin embargo, la estricta legislación ambiental de los países occidentales hace necesaria la utilización de tecnologías más limpias como, por ejemplo, el plasma de baja temperatura.

Diversos factores han limitado la implementación a nivel industrial del plasma para tratamientos textiles, y en concreto en tratamientos de lana, entre ellos el elevado coste inicial de la maquinaria de plasma para aplicaciones textiles. Por otra parte se ha constatado que el plasma empeora el tacto de los tejidos de lana, aumentando su aspereza, lo que ha sido también un inconveniente de este proceso.

Estudios preliminares mostraron que, a pesar de que un suavizado convencional conseguía mejorar el tacto de los tejidos de lana tratados con plasma, ello revertía en elevados valores de encogimiento. Es por tanto el mecanismo implicado

en tal fenómeno, un punto clave a resolver para llegar a diseñar tejidos de lana inencogibles y suaves dentro de parámetros respetuosos con el medio ambiente.

Por otra parte, estudios previos revelaron que, aunque en los tratamientos de plasma de radiofrecuencia (en el reactor empleado en este estudio) se trabaja a bajas presiones, los gases utilizados en la generación del plasma se encuentran contaminados con vapor de agua procedente de la degasificación de los tejidos de lana. Para evitar tal contaminación es de interés profundizar en los efectos de los tratamientos con plasma de vapor de agua.

Hasta el momento, se han atribuido los efectos beneficiosos del plasma en fibras textiles a las numerosas especies en él presentes, como iones, electrones, átomos, radicales neutros, moléculas excitadas y radiación ultravioleta. Sin embargo, un mejor conocimiento de las especies realmente implicadas en los cambios de superficie producidos por el plasma podría ser clave para el diseño de nuevos procesos optimizados (que pudieran, potencialmente reducir los elevados costes de la maquinaria de plasma para aplicaciones textiles).

La importancia de la poliamida 6 dentro de las fibras sintéticas, el hecho de que se utilice en combinación con la lana en gran número de productos textiles, así como el hecho de que compartan, en su estructura química los enlaces peptídicos (amida), aviva el interés de conocer los efectos del plasma en esta fibra química.

Por todo ello, los objetivos planteados en el presente trabajo de Tesis fueron los siguientes:

- Estudiar la viabilidad de utilizar fibras queratínicas y tejidos de lana lavados con tensioactivo en los estudios relativos a tratamientos con plasma, en lugar de la tradicional extracción con disolventes orgánicos, más alejada de la realidad industrial.
- Optimizar las condiciones del tratamiento con plasma directo, en el reactor de radiofrecuencia, en tejidos de lana y de lambswool de cara a estudios posteriores.
- Profundizar en los efectos del plasma en fibras y tejidos de poliamida 6.
- Determinar la posible eficiencia de la post-descarga del plasma en la modificación de lana y poliamida 6 y estudiar sus efectos.
- Esclarecer cuales de las numerosas especies del plasma (iones, electrones, átomos, radicales neutros y moléculas excitadas) están implicadas en la modificación de las superficies textiles y, en su caso, cuantificarlas.
- Comparar los tratamientos de acabado mediante plasma con procesos actuales de apresto y acabado

industriales, utilizados en género de punto de lana y lambswool teñidos.

- Determinar los posibles efectos diferenciados del plasma sobre tejidos teñidos en relación a tejidos en crudo.
- Investigar la mejora del tacto de tejidos de lana tratados con plasma conservando la resistencia al encogimiento conseguida mediante el plasma.
- Profundizar en las causas implicadas en la mejora del encogimiento conseguida mediante el plasma y sus variaciones tras la post-aplicación de productos de acabado o modificadores del tacto.

3.1. MATERIALES

3.1.1. Materiales textiles, fibras queratínicas y poliamida 6

- Tejido de punto de lana merino 100% (hilo de 21,5 micras Nm. 3/28, crudo, vaporizado - Filvisa) tejido en la Escuela Universitaria de Tejidos de Punto de Canet de Mar, con factor de cobertura de $1,22 \text{ tex}^{1/2}/\text{mm}$. 4,5 columnas/cm – 5,5 pasadas/cm.

- Tejido de punto liso de microfibra de poliamida 6 100%, (mate, multifilamento $300,4 \text{ g/m}^2$, 20 columnas/cm, 23 pasadas/cm) suministrado por Flotats S.A.

- En el estudio de los efectos del plasma sobre tejidos teñidos se utilizó:

- Tejido de punto de lana de las mismas características teñido industrialmente en bobina, en colores granate, gris y crudo (5 columnas/cm – 7 pasadas/cm) suministrado por Canet Punt S.L.
- Tejido de punto de lambswool (Lana / Poliamida 60/40) teñido industrialmente en floca en colores marrón, gris y azul marino (4 columnas/cm – 6 pasadas/cm) suministrado por Canet Punt S.L.

- Fibras de cabello humano castaño, de raza caucásica.
- Vara de Poliamida 6, de 2 mm de diámetro (Goodfellow Cambridge Ltd.).

3.1.2. Productos químicos

- Cloruro de hexanoilo (99+%, Aldrich), fórmula química:
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COCl}$
- Cloruro de decanoilo (98%, Aldrich), fórmula química:
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COCl}$
- Cloruro de hexadecanoilo (Aldrich), fórmula química:
 $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COCl}$
- Onyxan HSB (Cades S.A.), suavizante catiónico de sal de amonio cuaternario (2-heptadecanil hidroxietil imidazolina) (*fig. 3.1*).

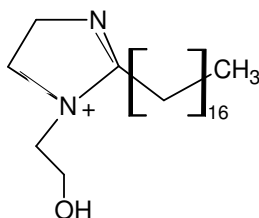


Fig. 3.1. Estructura química del suavizante Onyxan HSB.

- Rucofin GWA (Rudolf Chemie), codificado como RA, suavizante de amidosilicona no iónica en microemulsión (*fig. 3.2*).

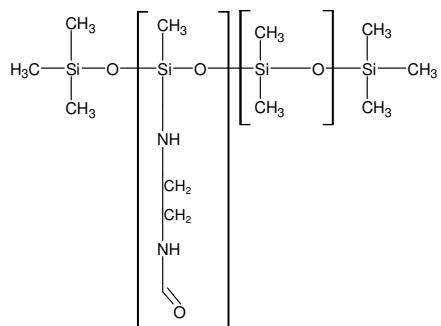


Fig. 3.2. Estructura química general del polisiloxano RA

- Rucofin SIQ (Rudolf Chemie), codificado como RI, suavizante hidrófilo, de aminosilicona cuaternizada en nanoemulsión (fig. 3.3).

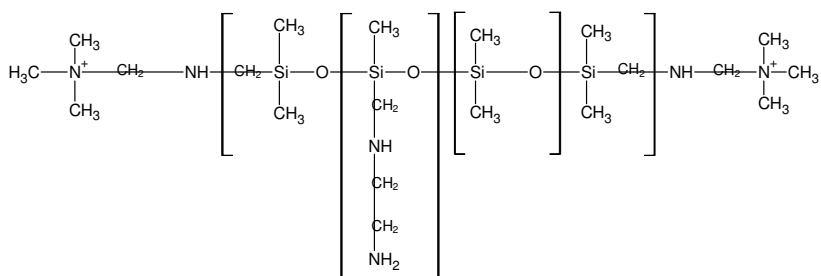


Fig.3.3. Estructura química general del polisiloxano RI

- Rucofin GWS (Rudolf Chemie), codificado como RS, suavizante de aminosilicona no iónica en microemulsión (fig. 3.4).

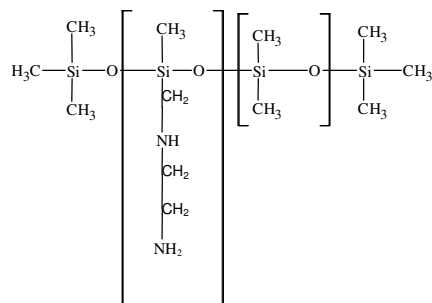


Fig. 3.4. Estructura química general del polisiloxano RS

- Ruco-dry Dhy (Rudolf Chemie), codificado como RY, es un producto para la repelencia al agua formulado en microemulsión. Matriz hidrocarbonada y dendrímeros (polímeros hiper-ramificados en forma de estrellas) con grupos CH_3 terminales que se orientan hacia el exterior de la superficie al cristalizar el producto (*fig. 3.5*).

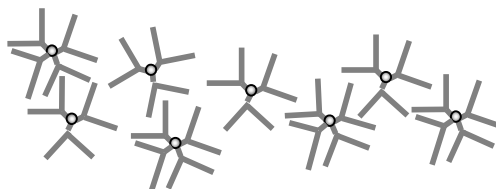


Fig. 3.5. Representación esquemática de los dendrímeros constituyentes del polisiloxano RY

- Rucostar EEE (Rudolf Chemie), codificado como RE, es un producto fluorocarbonado para conferir hidro y oleorepelencia con tacto suave formulado en microemulsión. Se considera ecológico por estar formulado con cantidades de fluorocarbonos muy inferiores a las habituales (*fig. 3.6*).

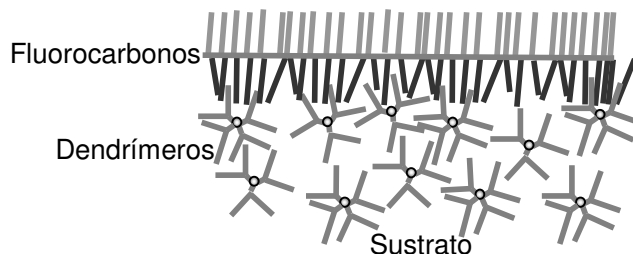


Fig. 3.6. Representación esquemática de la estructura del producto RE y su disposición sobre el tejido

- Detergente Cadetram 9M (formulación de tensioactivo no iónico suministrada por Canet Punt S.L.)
- Colorante Acid Red 27 (Amaranth, CI 16185) (80%, Sigma-Aldrich) (fig. 3.7).

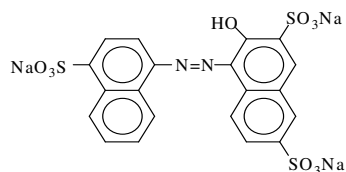


Fig. 3.7. Estructura química del Acid Red 27

- Biopolímero quitosano en escamas con grado de desacetilación del 79,8% y viscosidad de 845 cps – Lote 9 (Vanson)
- Acetona (para análisis orgánico de trazas, Merck)
- Agua milli-Q (purificada en Millipore) (pH= 5,6; γ =72,8 mN/m)
- Decano (purísimo, Fluka) (γ =23,8 mN/m)
- Diclorometano (para análisis, Scharlau)
- Etanol (96%, Panreac)

- Isopropanol (purísimo, Panreac)
- n-Hexano (para análisis, Merck)
- Ácido clorhídrico fumante (37%, Merck)
- Hidróxido sódico (lentejas anhidras) (98%, Carlo Erba)
- Ácido acético glacial (Panreac)

3.2. TRATAMIENTOS

3.2.1. Preparación de muestras

Previamente a cualquier otro tratamiento, los tejidos de lana, lambswool y fibras queratínicas fueron preparadas para eliminar impurezas, ensimajes y aceites de tejeduría. Las fibras de cabello se sometieron a la misma preparación. Se ensayaron dos métodos:

Extracción con diclorometano (CH_2Cl_2)

Se realizó la extracción con CH_2Cl_2 en un Soxhlet realizándose siete sifonadas. Se dejó secar la muestra a temperatura ambiente y a continuación se realizó un aclarado de 10 min en etanol. Por último se realizó un aclarado con abundante agua permutada y se dejó secar a temperatura ambiente.

Lavado con tensioactivo

Se realizó en la lavadora Wascator FOM71 (programa 69), utilizando un tensioactivo no iónico (Cadetram 9M) a concentración de 2 g/l y relación de baño (Rb) 1/30 a 25°C

durante 10 min. A continuación se realizó un aclarado con agua corriente durante 3 min. Se llevó a cabo un segundo lavado a concentración de tensioactivo de 1,5 g/l y Rb 1/30 a 25°C durante 5 min. Se realizó un aclarado con agua corriente durante 5 min., y por último se aclaró con abundante agua permutada y se escurrió por foulardado a 3 bar y 3 m/min, dejando secar a temperatura ambiente.

Las varas de Poliamida 6, utilizadas para la determinación del ángulo de contacto, fueron lavadas por extracción con benceno y acetona en un Soxhlet, realizándose 7 sifonadas en cada caso según un método interno del laboratorio.

3.2.2. Plasma directo

El reactor de plasma de radiofrecuencia que se describe a continuación (*Fig. 3.8.*) ha sido diseñado y construido por el Departamento de Física Óptica y Aplicada de la Universidad de Barcelona (Bertran 1994).

Está fabricado a base de acero inoxidable, y contiene una cámara de reacción en la que se genera el plasma. El reactor va acoplado a un equipo de bombas (bomba primaria y bomba turbomolecular) diseñadas para llevar a cabo alto vacío, así como a las entradas de gases, a los instrumentos de medida de presión adecuados, y al suministro de potencia eléctrica de radiofrecuencia.

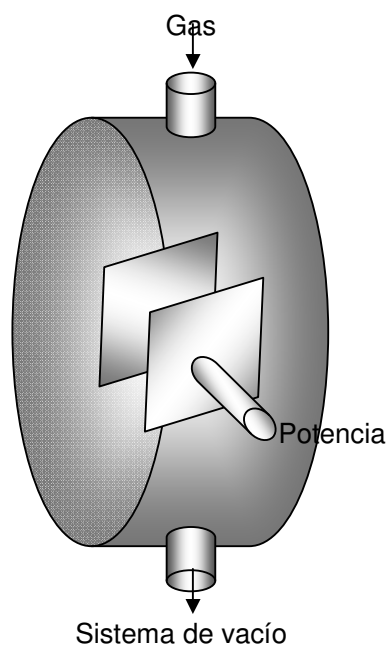


Figura 3.8. Diseño esquemático de la cámara de reacción de plasma.

La cámara de reacción comprende dos electrodos simétricos, paralelos (400 cm^2 de área), separados una distancia de 9 cm y cuatro paredes de confinamiento (Viera 1999). Las muestras se colocaron de forma equidistante entre dichos electrodos. Ello permite que las muestras se encuentren en contacto directo con el plasma. Los tratamientos se realizaron a presión constante de 100 Pa y se varió la potencia, el tipo de gas generador del plasma y el tiempo de tratamiento.

3.2.3. Post-descarga de plasma

El reactor de plasma de post-descarga que se describe a continuación ha sido construido y diseñado en el Centre de Physique des Plasmas et leurs Applications de Toulouse.

Está compuesto por un cilindro de pyrex de 15 cm de diámetro interno (d.i.) y 20 cm de altura, separado 70 cm de la fuente de generación del plasma por un tubo de cuarzo de 5 mm (d.i.), como se muestra en la *figura 3.8*. El tubo de descarga se encuentra sellado a un tubo en codo de 15 mm (d.i.) que está a su vez conectado al reactor de post-descarga. Las descargas se generan por una fuente de microondas de 2,45 GHz. El flujo de gas se fijó a $1 \text{ l}_n\text{min}^{-1}$ y la presión a 533 Pa. Se estudiaron distintos tiempos de tratamiento y distintas potencias. Se trabajó con este diseño en codo del reactor, y a 60 W de potencia (si no se especifica lo contrario) para evitar la incidencia directa de rayos UV procedentes del plasma sobre la muestra, detectada durante la optimización de la experiencia.

Las muestras se colgaron verticalmente en el centro del reactor. Este dispositivo (*fig. 3.9*) permite tratar las muestras en la post-descarga lejana del plasma.

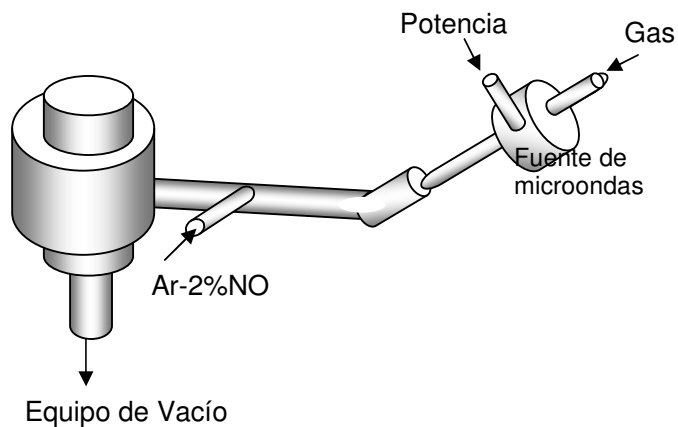


Figura 3.9. Diseño esquemático del montaje del reactor de post-descarga

Trabajos previos (no publicados) de modelización y simulación numérica de la distribución espacial de átomos de oxígeno en el reactor de post-descarga han mostrado que este dispositivo permite una buena homogeneidad de especies en el reactor de post-descarga.

3.2.4. Tratamientos de apresto y acabado industrial

Los tratamientos de apresto y acabado industrial se llevaron a cabo en tejidos de punto de lana y lambswool teñidos en la empresa Pulligan S.A.

Los tratamientos aplicados, solos o en combinación fueron:

- Lavado previo de los tejidos teñidos, con tensioactivo no iónico (Cadetram 9M) en las mismas condiciones descritas en el apartado 3.2.1.

- Suavizado industrial: con el suavizante Onyxan al 8% s.p.f., a pH = 6, Rb = 1/30 y 30 °C durante 10 min en una barca de palas, seguido de un aclarado con agua durante 6 min y secado en secadora industrial.
- Inencogible industrial: aplicación del apresto en los tejidos de lana en condiciones específicas de la empresa.

3.2.5. Tratamientos con polisiloxanos

Los tratamientos de suavizado se realizaron, en tejido de punto de lana crudo, en las condiciones recomendadas por la empresa suministradora Rudolf Ibérica S.A., utilizando la mínima concentración de suavizante recomendada.

Los tratamientos con RA y RI se realizaron por agotamiento, ajustando la solución de suavizante a pH=5,25 con ácido acético, a una concentración del 1% spf y Rb=1/20, durante 20 min a 40°C. Posteriormente las muestras se escurrieron por foulardado (3bar y 3m/min) y se dejaron secar a temperatura ambiente.

Los tratamientos con RS se llevaron a cabo por foulardado, a una concentración del 1% spf y con un liquor pick-up del 80% y posteriormente las muestras fueron secadas a 110°C durante 10 min.

Los tratamientos con RY y RE se realizaron también por foulardado, al 8% spf y 3% spf respectivamente, obteniéndose

una impregnación del 80%. Posteriormente las muestras fueron secadas a 110°C durante 10 min, polimerizadas a 145°C durante 2 minutos y, únicamente las tratadas con RE, fueron además polimerizadas 1 min a 160°C.

3.2.6. Tratamientos con cloruros de ácido

Los cloruros de alcanoílo reaccionan con el agua, a menudo violentamente, produciendo los correspondientes ácidos y cloruro de hidrógeno en una reacción de adición-eliminación (Vollhardt 1996), y por ello los tratamientos con cloruros de ácido se han realizado en medio no acuoso y atmósfera inerte de nitrógeno.

Las muestras se trataron por agotamiento durante 5 min, utilizando disoluciones de concentración 0,1M de cloruro de hexanoílo, cloruro de decanoílo o cloruro de hexadecanoílo en hexano a $R_b=1/20$ y realizando un primer escurrido manual. A ello siguió un aclarado en hexano durante 2 min con agitación vigorosa, foulardado (3bar y 3m/min), y un último aclarado en hexano durante 1 min seguido de foulardado (3bar y 3m/min). Las muestras se dejaron secar al aire.

3.2.7. Aplicación de quitosano

Los tejidos de lana y lambswool fueron tratados según un método interno del laboratorio por agotamiento con una solución de quitosano (disuelto en ácido acético al 0,4%) al

0,1% spf, a $R_b = 1/20$ durante 15 min a 25°C. Tras el tratamiento las muestras fueron foulardadas a 3 m/min y 3 bar.

Se investigó la aplicación de quitosano en tejidos de microfibras de PA6 no tratados. Para comprobar la presencia de quitosano en el tejido se realizaron tinturas con Acid Red 27, mediante las cuales se constató la dificultad de conseguir una deposición uniforme del biopolímero. El método que produjo mejores resultados y que se utilizó en este trabajo consistió en tratar los tejidos de PA6 por foulardado-secado, con impregnación durante 4 min a $R_b = 1/20$ y concentración de 1,25 g/l de quitosano y foulardado por ambas caras a 3 m/min y 3 bar. Por último, para mejorar la fijación del biopolímero sobre la fibra las muestras se secaron en horizontal en estufa con circulación de aire a 130°C durante 5 min.

3.2.8. Acondicionamiento y almacenamiento de las muestras

Tras los distintos tratamientos, y previamente al análisis, las muestras fueron almacenadas en atmósfera acondicionada (21°C y humedad relativa del 65%) durante un mínimo de 24 h, excepto tras los tratamientos con plasma o post-descarga en que las muestras fueron post-tratadas o analizadas lo antes posible tras el tratamiento.

En los estudios de envejecimiento, las muestras fueron almacenadas en la oscuridad, en el laboratorio para simular condiciones de almacenamiento industriales.

3.3. TÉCNICAS

3.3.1. Ensayo de la gota

La humectabilidad de los tejidos ha sido evaluada como el tiempo necesario para que un tejido absorba una gota de agua depositada en su superficie, de acuerdo con el ensayo de la gota (AATCC Test Method 39-1980). Los resultados que se presentan son el promedio de un mínimo de 5 medidas.

3.3.2. Tensiometría

Las medidas de tensión superficial de los líquidos de mojado utilizados se han realizado con un tensiómetro Krüss Processor Tensiometer K20.

Las medidas del ángulo de contacto por la técnica de Wilhelmy se han llevado a cabo con un tensiómetro (electrobalanza) Sigma 70 (KSV Instruments).

Se evaluó la hidrofília de fibras individuales a partir de la determinación del ángulo de contacto por el método de la balanza de Wilhelmy. En lugar de fibras de lana, se utilizaron fibras de cabello sometidas al mismo tratamiento que las muestras de lana, de acuerdo con estudios anteriores (Molina 2001, Molina 2002a). Los ángulos de contacto se calcularon a partir de las medidas de fuerza de mojado obtenidas según el método de la balanza de Wilhelmy, descrito en la Introducción.

3.3.3. Colorimetría

Para evaluar el grado de blanco (CIE Ganz 82) y el K/S de las muestras en crudo y tras los distintos tratamientos, se realizaron medidas de reflectancia en un espectrofotómetro Color-Eye 3000, con el iluminante D₆₅ y el observador 10°. En cada caso los valores de K/S que se presentan corresponden a la longitud de onda máxima (λ_{\max}) de cada tintura: $\lambda_{\max}^{\text{Granate}}=540\text{nm}$, $\lambda_{\max}^{\text{Gris}}=360\text{nm}$, $\lambda_{\max}^{\text{Marrón}}=360\text{nm}$ y $\lambda_{\max}^{\text{Azul Marino}}=580\text{nm}$.

El grado de blanco CIE Ganz fue determinado según la norma UNE-EN ISO 105-J02, y depende de las tres dimensiones del espacio de color como sigue:

$$W = Y + 800 (0,3138 - x) + 1700 (0,3310 - y) \quad [3.1]$$

El K/S es el cociente entre el coeficiente de absorción (K) y el coeficiente de dispersión (S) para una medida de reflectancia. El valor de K/S se puede obtener aplicando la ecuación de Kubelka-Munk:

$$K/S = \frac{(1-\beta)^2}{2\beta} \quad [3.2]$$

donde β es la remisión (%R), expresada en tanto por uno.

3.3.4. Determinación de la resistencia al encogimiento

El ensayo de resistencia al encogimiento se realizó de acuerdo con la normativa Woolmark Test Method nº31, en una lavadora Wascator modelo FOM 71, y se realizaron 3 ciclos de lavado con el programa 5A. Se considera que un tejido es apto para el lavado a máquina si el encogimiento tras 2 ciclos de lavado 5A es igual o inferior al 8% (Rakowski 1995).

3.3.5. Determinación de la solidez al lavado de tejidos teñidos

La solidez al lavado de los tejidos se determinó de acuerdo con el IWS Test Method 193. El cambio de color (K/S o grado de blanco) de los tejidos, así como el manchado de los tejidos testigo de lana y algodón se midió utilizando una escala de descarga calibrada con el espectrofotómetro Color-Eye 3000.

3.3.6. Evaluación sensorial del tacto

Se realizó la evaluación del tacto de las muestras, mediante (n-1) panelistas no expertos, siendo n el número de muestras a evaluar. Se solicitó a los panelistas que clasificaran los tejidos en orden creciente de suavidad.

3.3.7. Microscopía óptica

La dirección de escama de las fibras de cabello se determinó por observación con un microscopio óptico de campo claro Leica modelo Reichert Polyvar 2 acoplado a un ordenador para la adquisición de las imágenes.

3.3.8. Microscopía electrónica de barrido

Las observaciones de Microscopía Electrónica de Barrido se realizaron en dos dispositivos diferentes.

Las microfotografías se realizaron tras el correspondiente recubrimiento de los tejidos con Au-Pd utilizando un equipo BAL-TEC SCD Sputter Coater, y la observación se realizó mediante un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-5610 (UPC).

Las microfotografías de los tejidos de PA6 se realizaron tras recubrirlas con oro utilizando un equipo Sputtering Polaron XC500, y la observación se realizó mediante un microscopio electrónico de barrido HITACHI S-3500 con presión variable en modo de detección de electrones secundarios (CSIC).

3.3.9. Espectroscopia de emisión óptica

Para poder estudiar los fenómenos luminiscentes de la post-descarga se ha utilizado la espectroscopia de emisión óptica, con un equipo Jobin-Yvon compuesto por un monocromador

270 M, un detector ultravioleta de tipo matriz CCD (Camera Coupled Device) de 1024 sobre 256 pixels y una fibra óptica, de silicio fundido de 200 μm de diámetro y 1 m de largo que permite captar los fotones. La recogida y análisis de datos se realiza gracias al software Spectra-max para windows de Jobin-Yvon.

En la técnica de valoración quimioluminiscente (descrita en 1.5) se utiliza como agente valorante monóxido de nitrógeno (NO). Por su alta toxicidad se utiliza en una mezcla con argón Ar-2% NO , siendo el argón inerte en la reacción de valoración.

3.3.10. Espectroscopia fotoelectrónica de rayos-X

Las modificaciones químicas producidas en la superficie (5-10 nm) de los tejidos de lana y de poliamida 6 por la post-descarga de plasma se analizaron mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS).

Se utilizó un espectrómetro ESCA-LAB MKII (VG scientific LTD), con un ánodo de magnesio como fuente de emisión de rayos X ($\text{Mg K}\alpha = 1253,6 \text{ keV}$), aplicando una potencia de generador de 300 W. Los espectros se obtuvieron con monocromador y ángulo de detección de cero grados, trabajando a un vacío residual de 10^{-6} Pa . Los espectros se adquirieron y analizaron con el programa Spectrum NT.

Se obtuvieron espectros generales en el rango de 1-600 eV, y de alta resolución para los picos representativos en las fibras

queratínicas C_{1s} , N_{1s} , O_{1s} y S_{2p} , y para las fibras de poliamida 6 C_{1s} , N_{1s} y O_{1s} . A fin de evitar un posible daño sobre la superficie de las fibras debido a la radiación incidente los espectros se obtuvieron con un tiempo de adquisición de 3 minutos en el modo de alta resolución y de no más de 10 minutos en los espectros generales.

Debido a que lana y poliamida son materiales aislantes, en los espectros de XPS se tuvo en cuenta el desplazamiento de los picos debido al efecto de carga superficial. Para ello se asumió que el pico C_{1s} se encuentra a 285,0 eV (Brack 1999).

3.3.11. Análisis térmico: calorimetría diferencial de barrido

Las entalpías de fusión (ΔH_m) de los sustratos de PA6 se determinaron mediante calorimetría diferencial de barrido en un equipo Perkin-Elmer DSC7 que opera por el método de potencia compensada. Las condiciones operatorias fueron las siguientes:

Temperatura inicial: 50 °C

Temperatura final: 250 °C

Velocidad de calentamiento: 20 °C/min

Gas de purga: Nitrógeno (2 kg/cm²)

De los termogramas resultantes, normalizados al peso de la muestra, se determinó la temperatura de fusión del polímero y la entalpía correspondiente a esta fusión. La entalpía de fusión y la cristalinidad están directamente relacionadas por la expresión $\Delta H_m/\Delta H_m^0$, donde ΔH_m es la variación de entalpía de fusión de

un determinado sustrato y ΔH_m^0 la de un cristal perfecto. Dado que en la PA6 coexisten diferentes formas cristalinas, el valor de ΔH_m ha sido considerado como parámetro de la cristalinidad global (Gacén 2005).

3.3.12. Tintura de poliamida 6

Calibración del colorante Acid Red 27 ($\lambda_{max}=520nm$): Se realizó una recta de calibrado de la absorbancia (Abs) del colorante a distintas concentraciones, a partir de la cual se estableció una recta con la que podremos determinar la concentración residual de colorante en el baño de tintura a partir de la absorbancia medida en el espectrofotómetro.

$$Abs = 0,0199 + 0,0367 x, \quad R^2 = 0,9994$$

Estudios preliminares mostraron que las condiciones óptimas de tintura en este caso consisten en realizar la tintura a pH 4,6 y a concentración de colorante Acid Red 27 al 1,6 % spf.

4.1. ESTUDIO DE LAS CARACTERÍSTICAS CONFERIDAS POR EL PLASMA A LANA

4.1.1. Plasma directo

4.1.1.1. Propiedades de mojado de fibras y tejidos de lana tratados con plasma

Estudios anteriores (Molina 2002b) sobre las propiedades de mojado de fibras de lana, han demostrado que dada la dificultad experimental que presenta la medida del ángulo de contacto en fibras individuales de lana a causa de su finura y rizado, las fibras de cabello con mayor rigidez constituyen un modelo adecuado para dicho tipo de estudio. Ambos tipos de fibras, lana y cabello, presentan ciclos de histéresis de mojado muy similares debido a la semejante composición química superficial de sus epicutículas.

En dichos estudios las fibras y tejidos fueron extraídos con diclorometano (CH_2Cl_2) para eliminar ensimajes y aceites de tejeduría. Esto presenta el inconveniente de alejarse del mundo industrial, en que se trabaja con lana lavada con tensioactivos. Por primera vez se ha estudiado sistemáticamente la influencia de utilizar uno u otro método de lavado de los cabellos sobre los resultados del ángulo de contacto de fibras queratínicas individuales.

Efecto del tipo de preparación de las fibras queratínicas sobre el ángulo de contacto

En la *figura 4.1*. se muestran los ciclos de histéresis de fibras no tratadas extraídas con CH_2Cl_2 o lavadas con tensioactivo no iónico, que son normales independientemente del tipo de lavado a que hayan sido sometidas, de forma que presentan diferente tensión de adhesión (F/p) de retroceso en función de la dirección de escama (en dirección punta-raíz F/p de retroceso es mayor).

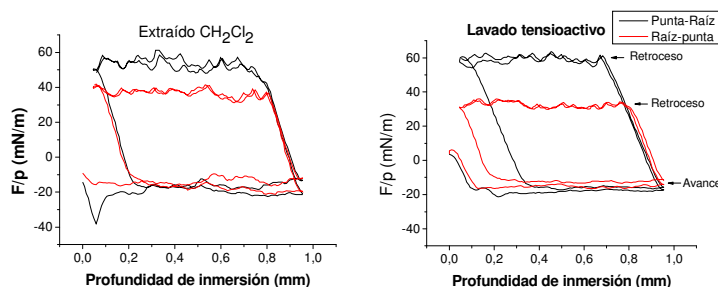


Fig. 4.1. Ciclos de histéresis de mojado de fibras queratínicas extraídas con CH_2Cl_2 o lavadas con tensioactivo en las dos direcciones de escama

Ello está de acuerdo con los resultados de Kamath (Kamath 1977, Kamath 1978) que atribuyen dicho comportamiento a la diferencia de hidrofilia entre el dorsal y el frontal de las escamas de las fibras de cabello (*Fig. 4.2*). Tales diferencias se deberían a que el frontal se ve sometido a mayor daño mecánico, lo

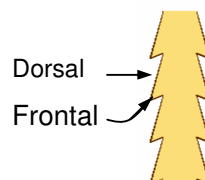


Fig. 4.2. Esquema de la cutícula de una fibra queratínica

que puede dejar expuesto parte del material hidrófilo de debajo de la epicutícula.

Ambas muestras presentan una diferencia de unos 3° en el ángulo de contacto de avance entre el primer y el segundo ciclo de mojado, que podría atribuirse a reorientación de grupos y/o disolución de material hidrófilo en el agua (líquido de mojado).

En la *tabla 4.1* se muestran los valores de ángulo de contacto obtenidos en fibras queratínicas no tratadas, extraídas con CH_2Cl_2 o lavadas con tensioactivo no iónico. Todos los resultados de ángulo de contacto de este trabajo son el promedio de la medida de 8-10 fibras (con un nivel de significación del 95%).

Tabla 4.1. Ángulo de contacto de avance (θ_{adv}) y de retroceso (θ_{rec}) de fibras queratínicas no tratadas sometidas a los dos tipos de preparación en función de la dirección de escama.

		$\theta_{adv} (^\circ)$	$\theta_{rec} (^\circ)$ Raíz-Punta	$\theta_{rec} (^\circ)$ Punta-raíz
1^{r} ciclo	Extracción CH_2Cl_2	$112,2 \pm 5,6$	$55,8 \pm 7,7$	$29,6 \pm 24,5$
	Lavado tensioactivo	$102,8 \pm 1,6$	$69,7 \pm 13,3$	$30,1 \pm 5,8$
2^{o} ciclo	Extracción CH_2Cl_2	$109,3 \pm 4,2$	$54,9 \pm 7,9$	$28,1 \pm 23,2$
	Lavado tensioactivo	$100,6 \pm 2,3$	$70,2 \pm 15,1$	$26,1 \pm 8,8$

Ambos tipos de muestra presentan valores del ángulo de contacto de avance por encima de 90° , y por tanto son hidrofóbicas, confirmando resultados anteriores (Molina 2001) relativos a fibras queratínicas no tratadas. Sin embargo, llama la atención el valor ligeramente elevado de 112° de las fibras

extraídas con CH_2Cl_2 , que es algo mayor que el obtenido previamente para fibras queratínicas no tratadas y extraídas con CH_2Cl_2 , aunque dicha diferencia podría ser atribuible a las variaciones derivadas del hecho de utilizar fibras procedentes de sujetos diferentes. Por otra parte, el ángulo de contacto de las lavadas con tensioactivo (103°) corresponde a valores de grupos etil ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), consistente con el modelo de la envoltura de la cutícula de la lana de Zahn et al. (Zahn 1994) en que los ácidos grasos de la monocapa lipídica están doblados hacia el interior (ver Introducción, figura 1.3). La ligera diferencia de hidrofília entre las fibras extraídas y las lavadas con tensioactivo podría atribuirse a la presencia residual de trazas de tensioactivo en la superficie.

Influencia del tiempo de tratamiento con plasma de H_2O en el ángulo de contacto de fibras con distintos tipos de preparación

En la figura 4.3 se representan los ciclos de histéresis de fibras queratínicas extraídas con CH_2Cl_2 o lavadas con tensioactivo y posteriormente tratadas con plasma de baja temperatura, utilizando vapor de agua como gas generador del plasma.

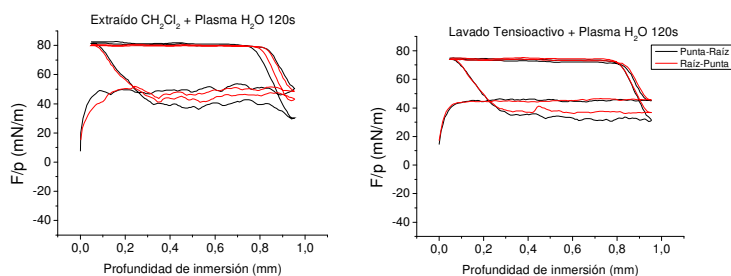


Fig. 4.3. Ciclos de histéresis de fibras queratínicas tratadas con plasma de H_2O 120 s, en las dos direcciones de escama.

En la tabla siguiente (*tabla 4.2*) se presentan los resultados de ángulo de contacto de fibras en el primer y segundo ciclo a tres tiempos de tratamiento con plasma (40 s, 120 s y 300 s).

Tabla 4.2. Valores del ángulo de contacto de avance en función del tiempo de tratamiento con plasma de H₂O y del tipo de lavado de las muestras

Muestra	t_{plasma} (s)	θ_{adv} 1^{er} ciclo (°)	θ_{adv} 2^o ciclo (°)
Extracción CH₂Cl₂ + 40s		54,7 ± 6,3	65,2 ± 7,2
Extracción CH₂Cl₂ + 120s		51,4 ± 3,3	60,2 ± 3,9
Extracción CH₂Cl₂ + 300s		44,4 ± 8,4	41,0 ± 6,8
Lavado tensioactivo + 40s		53,8 ± 3,0	57,0 ± 5,6
Lavado tensioactivo + 120s		50,7 ± 2,7	61,5 ± 3,2
Lavado tensioactivo + 300s		57,9 ± 9,6	60,3 ± 8,3

Independientemente del tipo lavado previo efectuado, los tratamientos con plasma, incluso a tiempos cortos de 40 s reducen significativamente y a valores muy próximos, el ángulo de contacto, desde 103° hasta 54°. Otros estudios (Molina 2002b) han atribuido este incremento de hidrofilia a la oxidación total o parcial de la monocapa lipídica y a la generación de nuevos grupos superficiales. A tiempos de tratamiento cortos prevalece la funcionalización de la monocapa sobre su eliminación, y un incremento del tiempo de tratamiento aumentaría este último efecto (Molina 2003).

Un incremento del tiempo de tratamiento con plasma de vapor de agua tiende a reducir progresivamente el ángulo de contacto

de avance, como ocurre también en tratamientos con plasma de otros gases (Molina 2001).

El tratamiento con plasma produce una uniformización química de la superficie de las fibras (*fig. 4.3*), que se ve reflejada en tensiones de adhesión (F/p) de retroceso idénticas para las dos direcciones de inmersión de las fibras (y por tanto ángulos de contacto de retroceso equivalentes). Como hemos constatado previamente, en fibras queratínicas no tratadas, tensiones de adhesión diferentes reflejan diferencias de hidrofília entre dorsal y frontal de escama, por lo que podemos interpretar los resultados en la *figura 4.3* como indicación de la acción homogeneizante del plasma (el dorsal y el frontal de las escamas tienen, tras el plasma, idéntica hidrofília).

Evolución del ángulo de contacto de fibras queratínicas tratadas con plasma

Estudios previos (Morra 1988, Molina 2002b, Molina 2003) mostraron que la hidrofília de fibras poliméricas tratadas con plasma disminuía progresivamente con el tiempo por rotación de grupos, por oxidación de los grupos menos estables o también en función de las condiciones de almacenaje (Nakamatsu 1999), en un proceso conocido como envejecimiento. Los resultados que siguen (*Tabla 4.3*) confirman tal tendencia, observándose un ligero incremento del ángulo de contacto de las fibras tratadas con plasma de vapor de agua en función del tiempo de almacenamiento en

atmósfera acondicionada (21°C y 65% H.R.), independientemente del tipo de lavado previo.

El envejecimiento se atribuye a la rotación de grupos de la superficie hacia el interior de la fibra, así como a la oxidación de las especies menos estables formadas en la superficie. Se trata de un proceso superficial y por ello es de interés el estudio de tal fenómeno mediante el ángulo de contacto.

Tabla 4.3. Evolución del ángulo de contacto de avance de fibras queratínicas extraídas con CH₂Cl₂ o lavadas con tensioactivo no iónico y tratadas con plasma, en función del tiempo transcurrido tras el tratamiento con plasma.

Muestra + t _{plasma} (s)	θ _{adv} 1 ^{er} ciclo (º)			
t _{almacenamiento}	1 día	4 días	9 días	23 días
CH ₂ Cl ₂ + 120s	51,4±3,3	54,8±7,1	55,6±6,2	58,1±4,0
CH ₂ Cl ₂ + 300s	44,4±8,4	39,1±2,7	43,1±4,5	49,7±4,6
Tensioactivo + 40s	53,8±3,0	58,3±3,7	54,1±5,5	78,3±10,2
Tensioactivo+ 120s	50,7±2,7	51,0±6,4	55,1±2,9	63,3±9,6
Tensioactivo+ 300s	57,9±9,6	56,6±4,2	50,6±2,1	56,7±4,1

A destacar que, mientras que las fibras tratadas menor tiempo tienden a envejecer más de prisa, las tratadas a tiempos largos de 300 s conservan el ángulo de contacto de avance prácticamente estable con el tiempo.

Cabe pensar que a medida que aumenta el tiempo de tratamiento con plasma, la longitud de las cadenas hidrocarbonadas de la monocapa lipídica disminuye, como consecuencia de un proceso de oxidación en el que se

generarían compuestos volátiles (CO_2). Ello puede provocar la reducción en la movilidad de las cadenas con grupos hidrófilos, dificultando su orientación hacia el interior de la fibra, lo que se ha representado esquemáticamente en la *figura 4.4*.

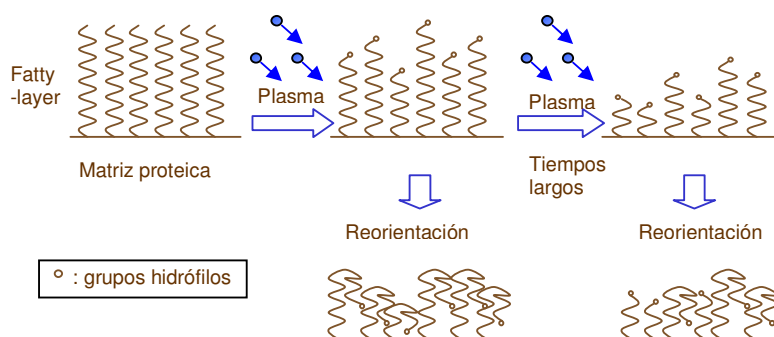


Fig. 4.4. Esquema representativo de la acción del tratamiento con plasma sobre la monocapa lipídica (situada en la epicutícula de las fibras queratinicas) así como la posterior reorientación de los grupos hidrófilos hacia el interior de la fibra en contacto con el aire.

Asimismo, al envejecimiento experimentado por las fibras podrían contribuir otras causas, como reacciones que tengan lugar cuando las fibras tratadas con plasma estén en contacto con el aire.

Humectabilidad en tejidos de lana y lambswool

Como se detalla en el apartado siguiente (4.1.1.3), se estudiaron tejidos de lana granate y lambswool azul marino en vistas a la optimización de las condiciones del tratamiento con plasma.

Los tejidos de lana y lambswool teñidos y tratados con plasma son hidrófilos, mostrando tiempos de mojado (registrados mediante el ensayo de la gota) entre 0-1 s en todas las condiciones estudiadas, mientras que tanto la lana como el lambswool no tratados son altamente hidrófobos, con tiempos de mojado superiores a varias horas. Únicamente los tejidos tratados durante 10 s o 40 s presentan mojado irregular a lo largo y ancho de la superficie del tejido, con zonas de buena mojabilidad y otras altamente hidrófobas, por lo que se ha considerado que dichos tiempos de tratamiento con plasma son excesivamente cortos para obtener un tratamiento uniforme.

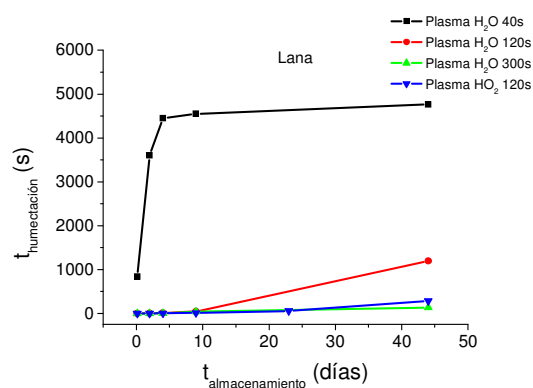
Estos resultados confirman las medidas de ángulo de contacto presentadas en el apartado 4.1.1.1. en que se ha registrado una reducción del ángulo de contacto desde 103° en las fibras no tratadas hasta 50° y 45° para fibras tratadas con plasma de vapor de agua durante 2 y 5 min, respectivamente. El ensayo de la gota proporciona una confirmación rápida y eficaz respecto a la efectividad y uniformidad del tratamiento con plasma.

En la *tabla 4.4* se muestran algunos valores seleccionados, obtenidos mediante el ensayo de la gota, de tejidos de lana granate y lambswool azul marino tratados con plasma en distintas condiciones.

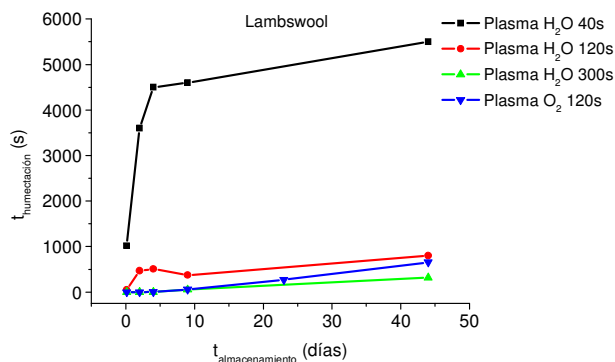
Tabla 4.4. Tiempo de humectación de muestras de lana y lambswool tratadas con plasma de H_2O u O_2 a 100 W de potencia y a distintos tiempos.

	$t_{\text{humectación}}$ en Lana (s)			$t_{\text{humectación}}$ Lambswool (s)		
	40 s	120 s	300 s	40 s	120 s	300 s
H_2O	838 ± 570	1 ± 0	0 ± 0	1018 ± 986	45 ± 35	0 ± 0
O_2	--	0 ± 0	0 ± 0	--	0 ± 0	0 ± 0
NT		∞		∞		

La evolución del tiempo de humectación con el tiempo transcurrido tras el tratamiento con plasma (*fig. 4.5*) refleja el proceso de envejecimiento de la superficie. Tanto los tejidos de lana como los de lambswool muestran un comportamiento de envejecimiento similar, puesto que los tiempos de humectación aumentan con el tiempo de almacenamiento. Sin embargo, los tejidos tratados únicamente durante 40 s con plasma muestran envejecimiento rápido, mientras que los tratados durante 120 s o 300 s evolucionan más lentamente. Ello confirma las observaciones realizadas mediante ángulo de contacto en el apartado 4.1.1.1.



(a)



(b)

Fig. 4.5. Evolución del tiempo de humectación de tejidos de (a) lana y (b) lambswool en función del tiempo de almacenamiento transcurrido tras el tratamiento con plasma.

4.1.1.2. Encogimiento de tejidos de lana con distinto tipo de preparación

Tal como se muestra en la figura 4.6, la preparación de los tejidos de punto de lana (por extracción con CH_2Cl_2 o por lavado con tensioactivo) no afecta a los valores de encogimiento de los tejidos no tratados.

Cuando los tejidos han sido tratados con plasma de H_2O durante 120 s se observa una importante reducción del encogimiento hasta valores cercanos al 10% en el segundo ciclo de lavado. Dicha mejora en el encogimiento se ha atribuido a los cambios químicos y morfológicos producidos en la superficie de la fibra (Molina 2003) por el plasma. El plasma de vapor de agua imparte resistencia al encogimiento a los tejidos

de lana similar a la obtenida mediante tratamiento con nitrógeno o aire en el mismo reactor de RF (Molina 2002).

El tipo de lavado tampoco produce muy pequeñas diferencias en los tejidos tratados con plasma, puesto que los lavados con tensioactivo tienden a encoger un poco más que los extraídos con CH_2Cl_2 .

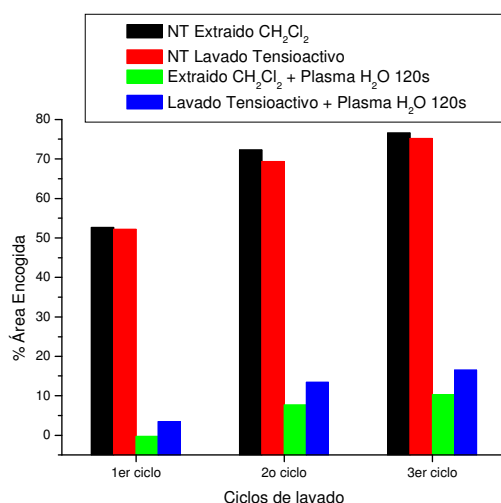


Fig. 4.6. Porcentaje de área encogida de tejidos de lana no tratados y tratados con plasma de H_2O 120 s con distintos tipos de lavado, en función del ciclo de lavado en Wascator.

Los resultados de ángulo de contacto y encogimiento al lavado presentados (apartados 4.1.1.1. y 4.1.1.2) permiten asumir que es viable utilizar tejidos preparados mediante lavado con tensioactivo, y por ello, los resultados que se presentan a continuación corresponden a fibras y tejidos preparados de este modo.

4.1.1.3. Propiedades de tejidos de lana y lambswool teñidos tratados con plasma

En estudios anteriores se analizaron los efectos del tratamiento con plasma sobre tejidos de lana en crudo, sin observar cambios destacables en el grado de blanco (Molina 2002a), mostrando importantes mejoras en el encogimiento (Molina 2002, Molina 2003), e incrementos en la velocidad de tintura posterior (Wakida 1998), en función de las características del plasma aplicado.

Sin embargo, hasta el momento no se han realizado estudios sistemáticos con respecto a los efectos del plasma sobre tejidos teñidos.

Las condiciones de tintura facilitan la humectabilidad del tejido para incrementar la accesibilidad del colorante ácido o premetalizado a la fibra. Sin embargo, una vez finalizada la tintura y aclarada y neutralizada la fibra, la superficie recupera en gran parte su estado inicial de hidrofobicidad, de forma que los efectos de superficie producidos por el plasma deberían ser totalmente comparables tanto si la lana ha sido previamente teñida como si no.

A continuación se relacionan los cambios de color, encogimiento y solidez al lavado de tejidos de lana granate y lambswool azul marino tratados con plasma. Se seleccionaron dichos colores por su intensidad y relativamente baja solidez que pueden permitir observar, en su caso, diferencias más

acusadas que si se tratara de tejidos con colores más sólidos de por sí.

En vistas a encontrar las condiciones de tratamiento óptimas se estudiaron tiempos de tratamiento de 10 s, 40 s, 120 s y 300 s, a potencias variables de 50 W, 100 W y 150 W, utilizando plasma de vapor de agua como gas de plasma. Los tratamientos con plasma de oxígeno estudiados fueron de 10 s, 120 s y 300 s de tiempo, a una potencia incidente de 100 W.

Evaluación colorimétrica de las muestras teñidas: valores K/S

Los valores de K/S de los tejidos de lana granate y de lambswool azul marino tras el tratamiento con plasma son muy similares a los de sus homólogos no tratados, tal como se muestra en la *Tabla 4.5*, y no se apreciaron diferencias visuales entre los mismos.

Tabla 4.5. Valores K/S de tejidos de lana y lambswool teñidos tratados con plasma de vapor de agua o de oxígeno a distintos tiempos y potencias.

	K/S _{λmax} Wool			K/S _{λmax} Lambswool		
	40 s	120 s	300 s	40 s	120 s	300 s
50 W H₂O	34,40	34,08	34,47	39,01	40,06	38,85
100 W H₂O	34,85	33,61	33,54	39,56	39,33	39,17
100 W O₂	--	35,40	34,5	--	37,10	39,66
150 W H₂O	33,73	33,78	33,36	39,07	39,56	39,66
NT		34,85			39,66	

Otros estudios llevados a cabo con tratamientos de plasma más agresivos (Ryu 1991) mostraron que la formación de cráteres jugaba un papel importante en el incremento de la profundidad de color. Como se detalla en el apartado siguiente 4.1.1.4., mediante microscopía electrónica de barrido se observa que en las condiciones estudiadas no se han provocado cambios importantes en la superficie, excepto un ligero incremento de la rugosidad mediante la formación de microcráteres, de diámetro excesivamente pequeño ($<10^{-2} \mu\text{m}$) tras 300 s de plasma de H_2O , como para producir cambios de color. Ello confirma las observaciones realizadas por Hirano (Hirano 1984), que indicó que microcráteres de 0,1 a 1 μm de diámetro, que corresponden a la longitud de onda del visible, son efectivos para modificar la profundidad de color de la fibra de poliéster.

Resistencia al encogimiento

En las *figuras 4.7 y 4.8* se presentan los resultados de encogimiento, en porcentaje de área encogida de tejidos de lana y de lambswool, respectivamente, en relación a los ciclos de lavado 5A.

Se confirma la importante reducción del área encogida de los tejidos de lana tratados con plasma. Los tratamientos de plasma que consiguen conferir mayor resistencia al encogimiento en el segundo ciclo de lavado son los de vapor de agua durante 120 s a 100 W o 150 W, o vapor de agua u

oxígeno durante 300 s a 100 W, que además mantienen estable su área encogida en el tercer ciclo de lavado.

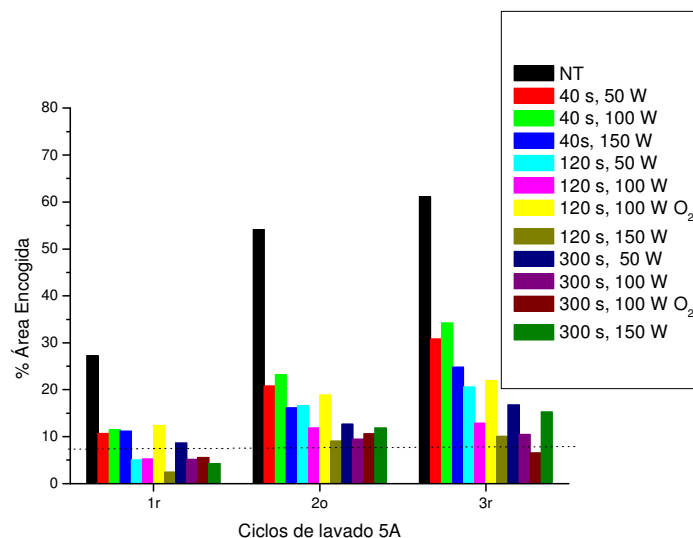


Figura 4.7. Porcentaje de área encogida de tejidos de lana tratados con plasma en distintas condiciones de tiempo, potencia y tipo de gas (H_2O u O_2) en el 1^{er}, 2^o y 3^{er} ciclo de lavado en Wascator.

El efecto de anti-encogimiento inducido por el tratamiento con plasma en los tejidos de lana teñidos, es equivalente al obtenido en tejidos de lana en crudo (ver 4.1.1.2), y se atribuye a cambios en su superficie, como la formación de nuevos grupos hidrófilos, la eliminación parcial de ácidos grasos enlazados covalentemente a la superficie y el efecto de ablación (Molina 2003, Erra 1999, Zuchairah 1995). Mientras que los dos primeros contribuyen al incremento de las propiedades de mojado, el último podría producir una reducción en el coeficiente de fricción direccional de las fibras y, por

tanto, una disminución de la tendencia natural de la lana a encoger (Molina 2002b), lo que estudiaremos en el apartado siguiente.

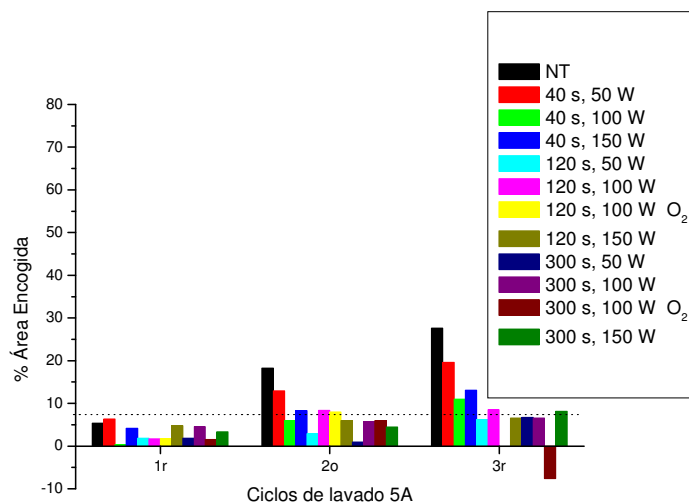


Figura 4.8. Porcentaje de área encogida de tejidos de lambswool tratados con plasma en distintas condiciones de tiempo, potencia y tipo de gas (H_2O u O_2) en el 1^{er}, 2^o y 3^{er} ciclo de lavado en Wascator.

Los tejidos de lambswool azul marino no tratados presentan valores de encogimiento muy inferiores a los de lana, debido a la presencia de poliamida 6 en la composición del hilo. De todos modos, todos los tratamientos con plasma consiguen reducir el encogimiento de los tejidos de lambswool, y la mayor parte de las condiciones ensayadas producirían tejidos de lambswool aptos para el lavado a máquina (% de área encogida igual o inferior al 8% durante el segundo ciclo de lavado) (Erra 1999).

A continuación (*fig. 4.9*) se representa el porcentaje del área encogida en el segundo ciclo de lavado de las muestras de lana y lambswool tratadas con plasma de H_2O en función del tiempo de tratamiento y de la potencia de plasma.

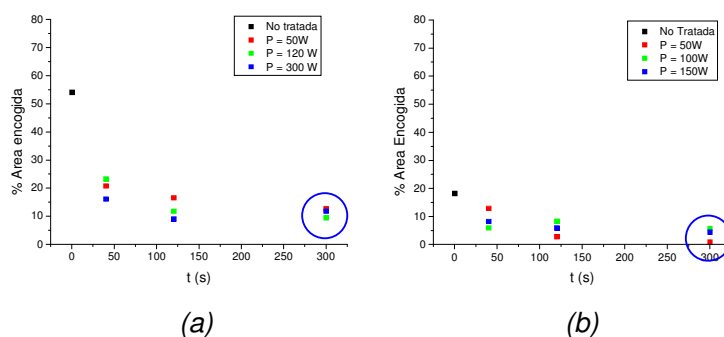


Fig. 4.9. Porcentaje de área encogida de los tejidos de lana (a) y de lambswool (b) tratados con plasma de H_2O a distinta potencia, en función del tiempo de tratamiento con plasma tras dos ciclos de lavado.

Se puede apreciar que a medida que aumenta el tiempo de tratamiento con plasma disminuye la influencia de la potencia aplicada en el encogimiento de tejidos de lana o de lambswool.

Solidez del color al lavado

Por otra parte, se ha evaluado si el tratamiento con plasma afecta a la solidez al lavado de los tejidos teñidos, tanto de lana granate como de lambswool azul marino (*tablas 4.6 y 4.7*).

Tabla 4.6. Solidez al lavado de tejidos de lana granate tratados con plasma (a 100 W de potencia) frente a dos tejidos testigo de algodón y de lana.

Solidez al lavado de tejidos de lana			
	<i>Algodón</i>	<i>Lana</i>	<i>K/S</i>
NT	4	4	34,03
40s, Plasma H₂O	4-5	4-5	32,78
120s, Plasma H₂O	3-4	4-5	32,06
120s, Plasma O₂	4-5	4-5	32,06
300s, Plasma H₂O	4	4-5	30,70

Tabla 4.7. Solidez al lavado de tejidos de lambswool azul marino tratados con plasma (a 100 W de potencia) frente a dos tejidos testigo de algodón y de lana.

Solidez al lavado de tejidos de lambswool			
	<i>Algodón</i>	<i>Lana</i>	<i>K/S</i>
NT	5	4-5	36,45
40s, Plasma H₂O	5	5	33,78
120s, Plasma H₂O	5	5	32,01
120s, Plasma O₂	5	5	37,10
300s, Plasma H₂O	5	5	35,16

El plasma de vapor de agua produce un ligero incremento de la solidez al lavado tanto en lana como en lambswool, puesto que la descarga sobre los tejidos testigo de algodón y lana es menor (y por tanto, índice mayor en una escala del 1 al 5) que cuando la muestra no está tratada con plasma. Ello podría atribuirse a una posible reticulación de cadenas poliméricas en la superficie de la fibra de lana por acción del plasma, que limitaría la desorción de colorante desde el interior de la fibra.

Estos resultados fundamentan mantener la línea de desarrollo de nuevos procesos industriales de acabado sobre lana:

Lavado-blanqueo → Tintura → Plasma → Acabado

Variaciones del tacto

Tras los tratamientos con plasma se observó un empeoramiento del tacto de los tejidos, que aparecían más ásperos y rígidos. Tanto más, cuanto más largo el tiempo de tratamiento con plasma. Ello podría atribuirse a la modificación química de la superficie, a la reducción de longitud de cadena o a la eliminación de la monocapa lipídica de la superficie de la lana, puesto que la desaparición de tal componente graso podría justificar la sensación de mayor aspereza, así como también la generación de microcráteres o rugosidades superficiales.

4.1.1.4. Alteraciones topográficas producidas por el plasma en fibras de lana

La microscopía electrónica de barrido (SEM) puede utilizarse como herramienta para el estudio de los efectos topográficos del plasma sobre la lana. La uniformidad de los tratamientos de superficie tiene un papel importante en su eficacia, por lo que deben controlarse los efectos topográficos para evitar el daño de las fibras y conseguir los efectos deseados (Erra 2003).

A partir de las microfotografías SEM (*fig. 4.10 a y b*) de un tejido de lana merino no tratado, se puede determinar que el diámetro de las fibras se encuentra alrededor de 18-22 μm . Se distinguen claramente las células cuticulares (escamas) de la superficie, superponiéndose unas sobre otras y mostrando el estado normal de la superficie de las fibras de lana NT. La ampliación de la imagen muestra que las escamas son planas, por lo que la única rugosidad importante procede de la superposición de las mismas.

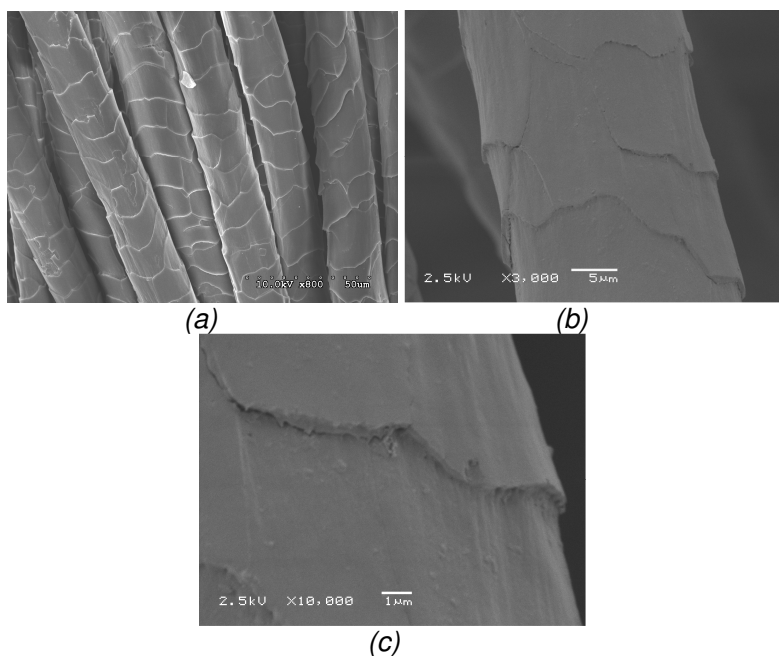


Fig. 4.10. Microfotografías de fibras de lana no tratadas a (a) 800 aumentos, (b) 3000 aumentos y (c) 10000 aumentos.

Aparentemente, el plasma de vapor de agua produce, hasta 120s de tratamiento, limpieza de la superficie con respecto a la lana no tratada y únicamente se observa la presencia de

algunas estrías suaves en la cutícula. A pesar de no observarse cambios topográficos, en el apartado 4.1.1.1 se ha comprobado la gran diferencia de hidrofília producida con mínimos tiempos de tratamiento (*fig. 4.11*), lo que es indicativo de la eficiencia del tratamiento en cuanto a la modificación superficial química y su benignidad en cuanto a la modificación de las propiedades mecánicas de la lana. Tratamientos más largos, de 300 s (*fig. 4.12*), generan microcráteres (de diámetro inferior a $10^{-2} \mu\text{m}$) en toda la superficie de las escamas, lo que por tanto, revierte en un incremento de la superficie específica de las fibras.

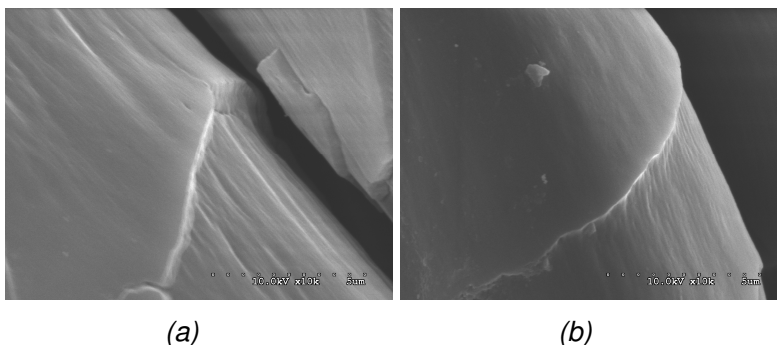


Fig. 4.11. Fibras de lana tratadas con plasma de vapor de agua durante (a) 40 s y (b) 120 s a 10000 aumentos.

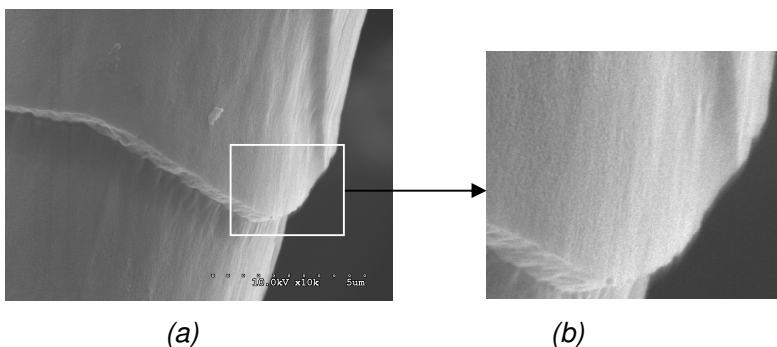


Fig. 4.12. Fibras de lana tras 300 s de tratamiento con plasma de H_2O (a) a 10000 aumentos y (b) detalle de la anterior.

Las imágenes de SEM revelan el carácter más agresivo del plasma de oxígeno, desde el punto de vista de la ablación (eliminación de material) a tiempos de tratamiento cortos.

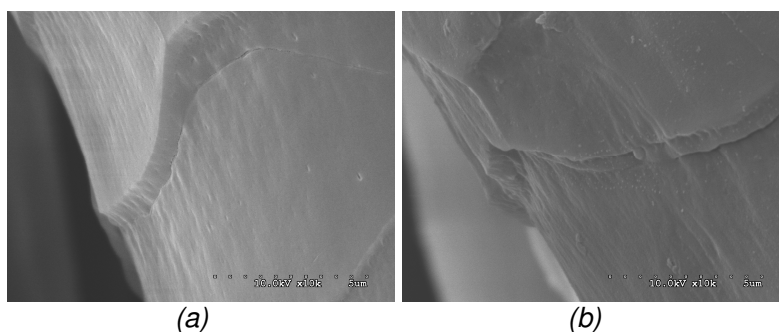


Fig. 4.13. Microfotografías a 10000 aumentos de fibras de lana tratadas con plasma de oxígeno durante (a) 40 s y (b) y 120 s.

En la *figura 4.13*, la superficie de la lana tratada con plasma de oxígeno muestra estrías muy suaves, similares a las observadas en los tratamientos de plasma de vapor de agua, aunque con la presencia añadida de algunos microcráteres en la cutícula.

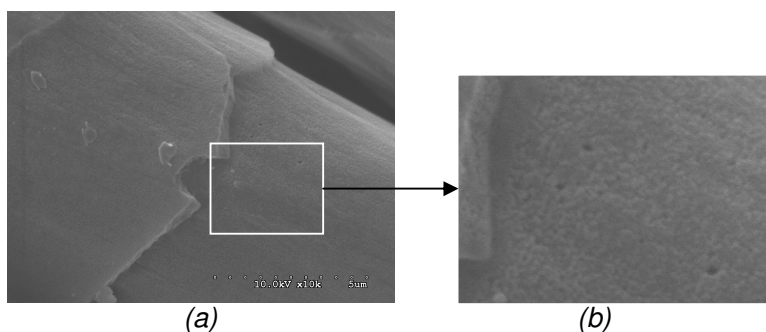


Fig.4.14. Fibras de lana tratadas con plasma de oxígeno durante 300 s a (a) 10000 aumentos y (b) ampliación de la anterior.

Tiempos de tratamiento largos, de 300 s (*fig. 4.14 a y b*) muestran un incremento de la rugosidad por la presencia de microcráteres (de 0,025-0,075 μm) distribuidos uniformemente en toda la superficie.

Investigaciones con otros gases mostraron (Molina 2005) que en las condiciones estudiadas, tratamientos con plasma de RF de N_2 de hasta 600 s no modifican la morfología de la cutícula de la lana, aunque sí su química superficial (por estar el plasma contaminado con vapor de H_2O). En tratamientos con plasma de aire a tiempos inferiores a 60 s (y 100 W) no se observan cambios en la morfología de la superficie, aunque a 200 W de potencia y 120 s se observa la aparición incipiente de microcráteres en la superficie. Al igual que con el plasma de N_2 , de acuerdo con los resultados de ángulo de contacto, la formación de grupos hidrófilos en la superficie tiene lugar ya a tiempos muy cortos de tratamiento con plasma (Molina 2002b).

En el presente apartado se ha constatado el incremento de hidrofília producido por el plasma de H_2O en fibras queratínicas, y el envejecimiento que experimenta la hidrofília con el tiempo transcurrido tras el tratamiento de plasma. Se ha evidenciado la importante reducción del encogimiento de tejidos de punto de lana obtenida mediante el tratamiento con plasma de H_2O y se ha comprobado que la influencia del tipo de preparación (extracción o lavado) es mínima tanto en los resultados de ángulo de contacto como de encogimiento. Por ello, a lo largo

de todo este trabajo de tesis se trabajará con fibras queratínicas y tejidos de lana lavados con tensioactivo.

Se ha estudiado el efecto del plasma sobre tejidos de lana y lambswool previamente teñidos, observándose que el plasma no afecta al color de las muestras, mejora ligeramente los valores de solidez al lavado y produce tejidos de lana con buenos valores de encogimiento y de lambswool con valores de encogimiento aptos para el lavado a máquina.

Mediante SEM se ha constatado que en determinadas condiciones el plasma no altera la topografía superficial de las fibras, mientras que en condiciones más agresivas incrementa el área específica de las muestras por generación de microcráteres uniformemente distribuidos en la superficie de la fibra.

4.1.2. Post-descarga del plasma

A continuación se presentan los resultados obtenidos al tratar tejidos de lana mediante post-descarga de plasma. Como se ha detallado en la Introducción, hasta el momento, los estudios aplicados a materiales textiles se han centrado exclusivamente en tratamientos de plasma directo. Por tanto, el estudio de la viabilidad del tratamiento de materiales textiles en la post-descarga del plasma que se presenta a continuación constituye una aportación novedosa de esta tesis.

El objetivo de esta parte del trabajo consiste en determinar si una post-descarga (PD) lejana de plasma, y por tanto, si únicamente las especies estables y metaestables generadas por el plasma son efectivas en la modificación de la superficie de la lana, y si dichas modificaciones son eficientes en la consecución de un tejido de lana resistente al encogimiento.

4.1.2.1. Estudio de las especies activas de la post-descarga del plasma

Especies presentes en la cámara post-descarga

Mediante Espectroscopia de Emisión Óptica (OES) se pudo registrar el espectro completo de una post-descarga de N_2 , tomado en la cámara de reacción donde se realizaron los tratamientos de fibras y tejidos.

En el estudio (Villegier 2004) de una descarga directa de plasma de nitrógeno puro se consideran los niveles de excitación vibracional del estado fundamental de la molécula de $N_2(X^1\Sigma_b^+, v)$, los distintos estados electrónicos N_2 y los átomos de nitrógeno N. Los átomos de nitrógeno N se crean en el plasma, por disociación de las moléculas de nitrógeno que se encuentran al más alto nivel de excitación vibracional así como por colisiones electrónicas.

En el transporte de especies desde la zona de generación del plasma (o “gap” del plasma) hasta la post-descarga lejana en que realizamos el tratamiento de las muestras, desaparecen la mayor parte de las especies metaestables, por lo que se considera (Villegier 2004) que las especies presentes en la cámara de reacción son los estados vibracionales excitados del $N_2(X, V)$, los átomos N (4S) y las moléculas de N_2 en estado fundamental. La recombinación de estas especies permite la emisión del primer sistema positivo (*fig. 4.15*):



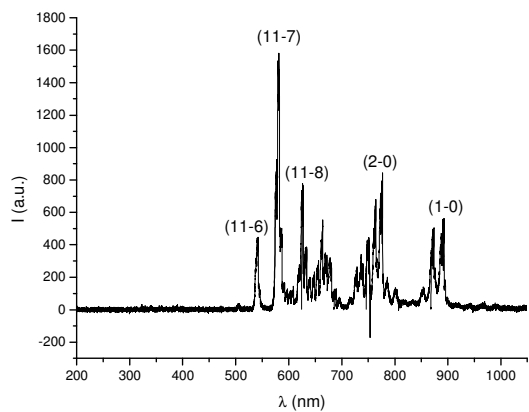


Fig. 4.15. Espectro general de emisión óptica de una post-descarga de plasma de N_2 (primer sistema positivo del N_2 ($B, v' - A, v''$)) (a 300 W de potencia, flujo de 1Sl/min y presión de 219 Pa).

La desexcitación radiativa del primer sistema positivo (reacción [4.2]) emite una luminiscencia amarillo-anaranjada característica de la post-descarga lejana de N_2 (fig. 4.15).

En la figura 4.16 se han ampliado algunas zonas del espectro general (fig. 4.15) y se han identificado los picos correspondientes a las transiciones más destacables que caracterizan el primer sistema positivo del N_2 . Se observa claramente un pico a 580 nm que caracteriza la reacción de recombinación de $N+N$ (Merel 1998).

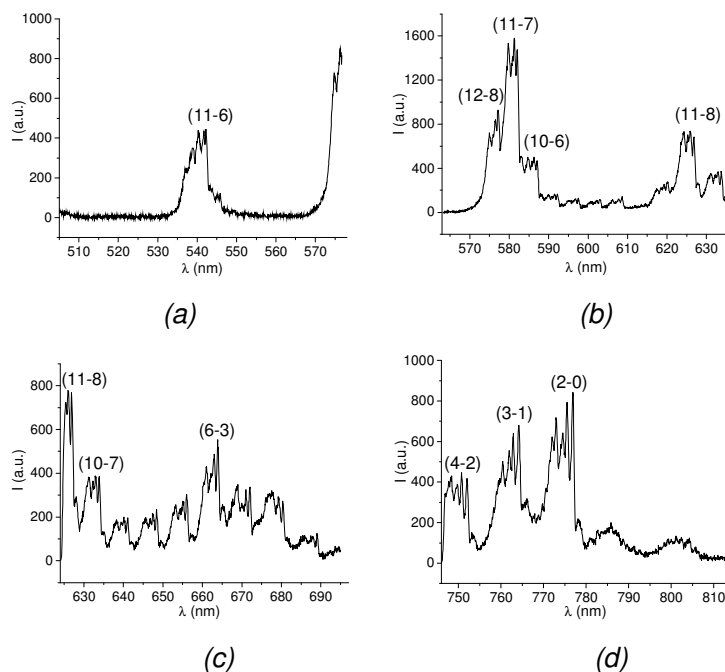


Fig. 4.16. Espectro detallado de la post-descarga lejana del N_2 (primer sistema positivo del N_2 ($B, v' - A, v''$)).

Cabe mencionar que en el caso de mezclas de gases N_2-O_2 , en la cámara de reacción, además de las especies descritas anteriormente para una post-descarga de N_2 , se encuentran presentes las moléculas de O_2 , el estado radiativo $NO(B)$ (que emite a 320nm), las moléculas de NO y los átomos de O (Ricard 2003).

Los espectros de emisión en descargas de plasma directo de argón se caracterizan por una banda a 842,5 nm (correspondiente a la transición $2p_8 \rightarrow 1s_4$), mientras que los de $Ar-O_2$ además se caracterizan por la banda de emisión del O a

844,7 nm (correspondiente a la transición $3p \ ^3P \rightarrow 3s \ ^3S$) (Czerwiec 1998).

Sin embargo, aunque en el presente trabajo hemos estudiado también post-descargas de Ar-O₂ y O₂ puro, el hecho de que las especies derivadas del O₂ y presentes en la post-descarga no sean emisoras de radiación luminosa, no ha permitido registrar los espectros correspondientes a dichas descargas.

Temperatura del gas del plasma y de la post-descarga

La temperatura del gas se evaluó mediante OES según un método descrito previamente (Ricard 2002). A partir de los espectros rotacionales del primer sistema positivo del N₂ se ha podido calcular la temperatura rotacional del N₂, que es equivalente a la temperatura del gas. Los espectros se registraron en las condiciones en que se han llevado a cabo la mayor parte de tratamientos de fibras y tejidos que se desgranar en los próximos apartados (60 W, 1 Sl/min, 533 Pa). La determinación de la temperatura del gas se realizó en dos zonas: en el “gap” del plasma (*fig. 4.17*) y en la cámara de reacción (*fig. 4.18*) en que se tratan muestras en post-descarga.

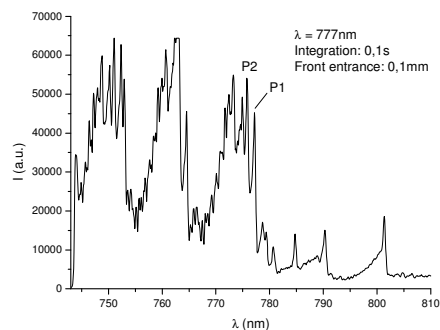


Fig. 4.17. Espectro rotacional de la primera banda positiva del N_2 (B, 2-A,0) en el “gap” del plasma de N_2 .

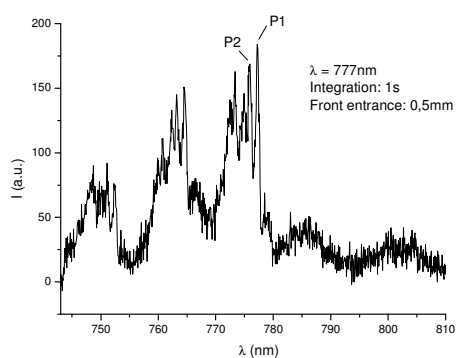


Fig. 4.18. Espectro rotacional de la primera banda positiva del N_2 (B, 2-A,0) en la post-descarga del N_2 .

En las figuras 4.17 y 4.18 se pueden observar los espectros rotacionales del N_2 . La temperatura rotacional (T_R) puede determinarse a partir del coeficiente obtenido al hacer la relación de intensidades entre los picos P1 y P2 que está directamente relacionado con la temperatura rotacional del N_2 (fig. 4.19) (Ricard 2002).

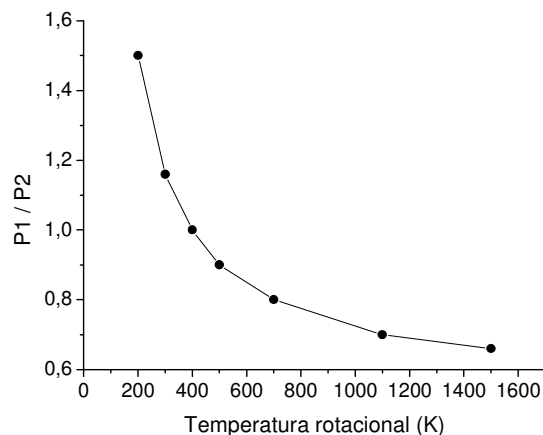


Fig. 4.19. Variación de la relación de intensidades de picos $P1/P2$ con respecto a la temperatura rotacional del N_2 (adaptado de Ricard 2002).

Ello permitió calcular la temperatura en el “gap” del plasma que corresponde a 700 K ($P1/P2 = 0,8$), mientras que en la post-descarga la temperatura desciende a 320 K ($P1/P2 = 1,1$), confirmando que la post-descarga en se tratarán los tejidos se encuentra a bajas temperaturas.

No fue posible registrar la temperatura del gas en el caso de post-descargas generadas a partir de mezclas N_2 -23% O_2 (tipo aire) dado que la intensidad de los picos correspondientes al O_2 en el gap del plasma y la presencia de ruido de fondo (por la muy débil emisión) en la post-descarga enmascaró las bandas rotacionales del N_2 necesarias para llevar a cabo la determinación. Sin embargo, podemos asumir que en post-

descargas de otros gases la cámara de reacción se encuentra a temperaturas similares a la determinada en este apartado.

Densidad de especies activas

Para evaluar la densidad de átomos de O y N en una post-descarga de plasma de N₂, O₂ o sus mezclas (N₂-O₂ y Ar-O₂), se utilizó la técnica de valoración quimioluminiscente (descrita en el apartado 1.5), mediante la técnica de espectroscopia de emisión óptica.

Para ello, se utiliza una mezcla de gases de Ar-2%NO, en que NO es el agente valorante (Ricard 2001, Ricard 2004, Ricard 2003, Vasina 2004) que se va añadiendo al medio en cantidades crecientes.

De forma concisa, empezando con una post-descarga de N₂ en la que se introduce NO progresivamente (*fig. 4.19*), se puede determinar la densidad de átomos de N midiendo el punto de extinción entre la emisión de las bandas de NO β (color azul) – reacción [1.9] – y el continuo de NO₂^{*} (color verde) – reacción [1.11]. En este punto de extinción los flujos de N y de NO son iguales en cantidad y la densidad de N atómico ([N]) se deduce a partir de los flujos (Q) de NO y N₂.

$$\frac{Q(N_2)}{Q(N)} = \frac{[N_2]}{[N]} \quad [4.3]$$

Después del punto de extinción la intensidad de NO_2^+ aumenta linealmente con el NO añadido con una pendiente r_1 de acuerdo con la ecuación siguiente:

$$I = -64,65 + 0,517 Q_{\text{ArNO}} \quad [4.4]$$

Estas tres situaciones se reflejan en la *figura 4.19*, correspondiente a la emisión de las distintas especies en la post-descarga de N_2 aplicada (a 60 W, 1 Sl/min, 533 Pa), que ha sido registrada a $\lambda = 570 \text{ nm}$ y $\lambda = 320 \text{ nm}$.

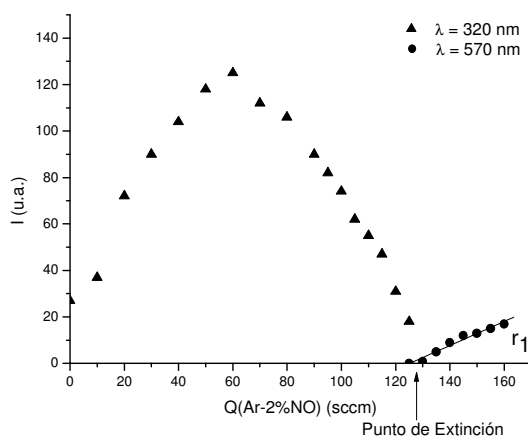


Fig. 4.20. Intensidad de emisión de la post-descarga de N_2 (a $\lambda = 570 \text{ nm}$ y 320 nm) en función del flujo de Ar-2\%NO añadido.

Con los datos obtenidos, es posible calcular $[\text{N}]$ en las condiciones de trabajo (*Tabla 4.8*). Por otra parte, en la *figura 4.20* se observa que para $Q_{\text{ArNO}} = 0$ la intensidad no es cero, lo que indica la posible presencia de impurezas de oxígeno en la post-descarga. Por extrapolación de la función parabólica

correspondiente a la intensidad a 320 nm (Vasina 2004) se puede determinar la densidad de impurezas de O presentes en el reactor (Tabla 4.9).

Como también queremos estudiar tratamientos realizados con post-descargas de O_2 en las mismas condiciones experimentales e interesa conocer la densidad de O atómico presente en la post-descarga, el N_2 se reemplaza por O_2 . Los átomos de O reaccionan con el NO introducido para producir NO_2^+ – reacción [1.10] – que al desexcitarse emite radiación a 570 nm con una variación de la intensidad de pendiente r_2 (fig. 4.21):

$$I = 3,28 + 2,12 Q_{ArNO} \quad [4.5]$$

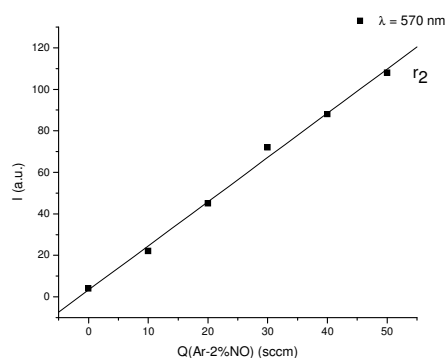


Fig. 4.21. Intensidad de emisión de la post-descarga de O_2 (a $\lambda = 320 \text{ nm}$), en función del Ar-2%NO añadido.

La densidad de O atómico viene dada por la ecuación:

$$[O] = [N] \frac{r_2}{r_1} \quad [4.6]$$

En la *tabla 4.8* se presentan los resultados en densidad de N y O en las distintas post-descargas que se aplicarán a los tejidos y cuyos efectos se describen en los apartados siguientes.

Tabla 4.8. Densidad de N y O atómicos en post-descargas de N₂ y O₂.

Post-descarga	[N] (átomos.cm ⁻³)	[O] (átomos.cm ⁻³)
N ₂	3,2 10 ¹⁴	1,7 10 ¹³ (impurezas)
O ₂	--	2,4 10 ¹⁵

Hemos determinado, por tanto, que a iguales condiciones experimentales de presión, potencia y flujo de gas, una post-descarga de O₂ genera una densidad de especies activas (O) un orden de magnitud superior a la post-descarga de N₂, que en nuestro caso, además de contener N como especie activa, contiene impurezas de O que también se han podido cuantificar.

Aunque se hicieron las medidas para determinar la densidad de O y N en la mezcla N₂-23%O₂, que también se utilizó en el tratamiento de tejidos, las características complejas de la emisión registrada hace que la interpretación de los resultados presente algunas dificultades aún pendientes de resolución.

En las mismas condiciones experimentales se estudió la densidad de O presente en post-descargas de plasmas generados con mezclas de Ar-x%O₂ en distintos porcentajes y a dos potencias de trabajo distintas (60 W y 100 W).

En la *figura 4.22* se presentan, a modo de ejemplo, las rectas de intensidad obtenidas al añadir NO al medio, en post-descargas de mezclas de Ar-O₂ en distintos porcentajes y a 60 W de potencia incidente. En ella se observan las variaciones correspondientes a los distintos porcentajes de O₂.

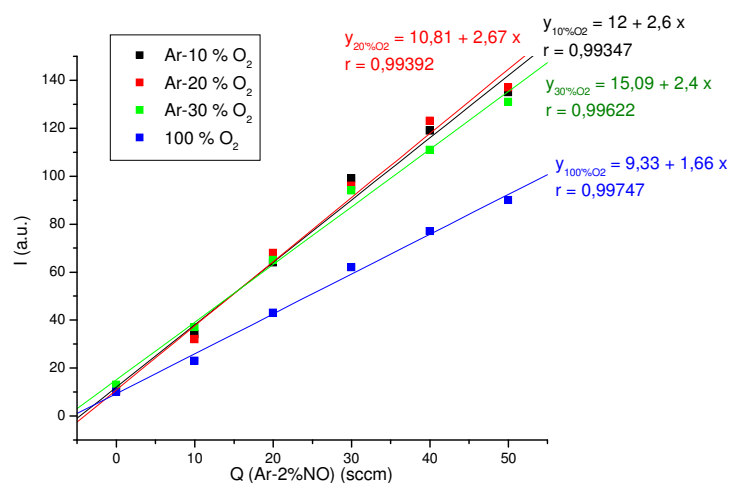


Fig. 4.22. Intensidad de emisión de la post-descarga de mezclas Ar-X%O₂ (a $\lambda = 320\text{nm}$), en función del Ar-2%NO añadido a 60 W de potencia.

A partir de la pendiente de las rectas obtenidas en la *figura 4.22* (r_2) se puede calcular la densidad de O monoatómico presente en la post-descarga (*tabla 4.9*), como se ha descrito anteriormente.

Tabla 4.9. Densidad de O atómico en las distintas post-descargas aplicadas.

Post-descarga	[O] (átomos.cm ⁻³)	
	60W	100W
Ar-10%O ₂	2,92.10 ¹⁵	3,58.10 ¹⁵
Ar-20%O ₂	3,01.10 ¹⁵	3,82.10 ¹⁵
Ar-30%O ₂	2,70.10 ¹⁵	3,40.10 ¹⁵
100%O ₂	1,86.10 ¹⁵	2,39.10 ¹⁵

Se observa un máximo de densidad de O monoatómico a ambas potencias en la mezcla Ar-20%O₂, y además se observa que para cada uno de los porcentajes de O₂, a 100 W la densidad de O monoatómico es superior. Por ello se decidió estudiar el efecto de variar la potencia en mezclas de Ar-10%O₂ (fig. 4.23).

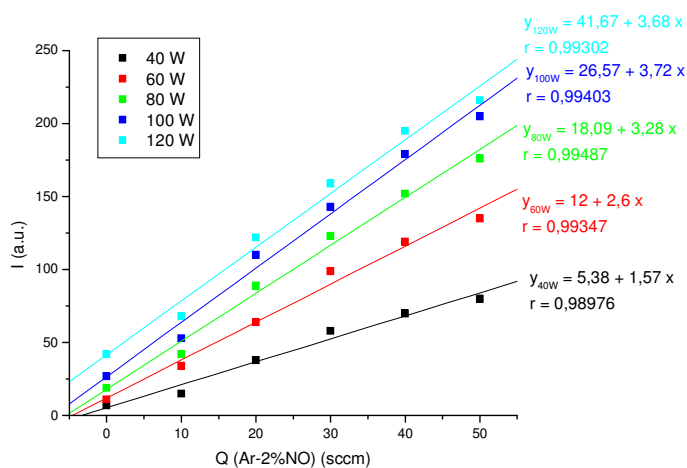


Fig. 4.23. Intensidad de emisión de la post-descarga de Ar-10%O₂ (a $\lambda = 320\text{nm}$), en función del Ar-2%NO añadido a distintas potencias.

A partir de dichos resultados se calculó la densidad de O atómico reflejado en la *tabla 4.10*, en que se observa que el incremento de potencia produce un aumento progresivo en la densidad de O tendiéndose a estabilizar a potencias altas. Ello se explica teniendo en cuenta que mayor potencia aplicada será capaz de disociar mayor número de moléculas de O₂ en el plasma.

Tabla 4.10. Densidad de O atómico en las distintas post-descargas aplicadas.

Potencia (W)	[O] (átomos.cm ⁻³)
40	1,77.10 ¹⁵
60	2,92.10 ¹⁵
80	3,69.10 ¹⁵
100	4,18.10 ¹⁵
120	4,14.10 ¹⁵

Los resultados obtenidos revelan que en post-descargas de Ar-10%O₂, la densidad de átomos de O aumenta con la potencia aplicada siguiendo una función polinómica de segundo orden.

Mediante OES, se pudo medir la densidad de especies monoatómicas activas en el tratamiento de nuestros tejidos, puesto que, en la cámara de reacción donde se llevan a cabo los tratamientos, situada en la post-descarga lejana se encuentran presentes únicamente, las especies del gas diatómico (en N₂ y O₂) y los átomos de N y O, que constituyen las especies activas que interaccionaran con las muestras.

4.1.2.2. Propiedades de mojado de fibras y tejidos de lana tratados en la post-descarga

Se trataron fibras queratínicas en la cámara de post-descarga del plasma (a 60 W, 1 Sl/min, 533 Pa) utilizando como gases generadores del plasma N_2 , O_2 , N_2 -23% O_2 , Ar o Ar-10% O_2 . Se ensayaron tiempos de tratamiento de 60, 120, 300 y 900 segundos.

Evaluación del ángulo de contacto en fibras queratínicas

La medida del ángulo de contacto de fibras queratínicas (*tabla 4.11*) revela que en el primer ciclo de mojado, fibras queratínicas tratadas en post-descarga de N_2 durante únicamente 120 s, muestran una disminución importante (de 26°) en el valor del ángulo de contacto con respecto a fibras no tratadas (apartado 4.1.1.1), acentuándose dicha diferencia al aumentar el tiempo de tratamiento.

Tratamientos en post-descarga de N_2 -23% O_2 (mezcla tipo aire), da lugar a fibras con ángulos de contacto similares a las tratadas con N_2 , mientras que los tratamientos con O_2 generan superficies más hidrófilas, que muestran reducción progresiva del ángulo de contacto en función del aumento en el tiempo de tratamiento hasta valores de unos 35° al cabo de 900 s.

Tras 120 s de tratamiento de post-descarga de Ar se produce un incremento de la hidrofilia similar al de tiempos equivalentes de N_2 , aunque en este caso, parece que tiempos superiores no

aumentan la hidrofília. En principio, las post-descargas de Ar no son activas, puesto que en la post-descarga únicamente existe Ar en estado fundamental, por lo que no tiene efectos ni de funcionalización ni de ablación de superficies (Czerwiec 1998). Por ello, podríamos atribuir la reducción del ángulo de contacto registrada a la presencia de impurezas en el medio.

En cambio, tratamientos con la mezcla Ar-10%O₂ producen reducciones en el ángulo de contacto equivalentes a las encontradas para los tratamientos con O₂ puro. Ello se explica teniendo en cuenta la densidad de átomos de oxígeno [O] (determinada en el apartado anterior 4.1.2.1), que es prácticamente igual en ambos tipos de post-descargas. Ello apoya la hipótesis de que la especie activa para modificar la hidrofília de la superficie de la fibra de lana es el oxígeno monoatómico (O).

El incremento de hidrofília registrado podría indicar que mediante el tratamiento en post-descarga se pueden haber formado grupos hidrófilos en la superficie y/o haberse eliminado total o parcialmente la monocapa lipídica de la epicutícula de la lana, hecho que investigaremos en mayor profundidad mediante XPS (ver 4.1.2.4).

En la mayor parte de muestras se observa un ligero incremento del ángulo de contacto en el segundo ciclo de mojado de las fibras, que se podría atribuir a la disolución de material hidrófilo débilmente enlazado a la superficie en el líquido de mojado (agua), que por lo tanto haría aumentar ligeramente la

hidrofobicidad de la superficie, como se ha visto en otros polímeros (Bradley 1997).

Tabla 4.11. Ángulo de contacto de avance (θ_{adv}) en el primer y segundo ciclo de inmersión de fibras queratínicas tratadas en PD de N_2 , N_2 -23% O_2 , O_2 , Ar o Ar-10% O_2 en función del tiempo de tratamiento.

Gas	$t_{\text{post-descarga}}$ (s)	θ_{adv} 1 ^{er} ciclo ($^\circ$)	θ_{adv} 2 ^o ciclo ($^\circ$)
No tratado	0	$102,8 \pm 1,6$	$100,6 \pm 2,3$
N_2	120	$76,9 \pm 5,2$	$78,6 \pm 5,5$
	300	$67,7 \pm 3,4$	$72,1 \pm 4,9$
	900	$60,7 \pm 7,6$	$63,2 \pm 7,2$
N_2 -23% O_2	120	$74,1 \pm 5,1$	$77,8 \pm 5,8$
	300	$69,6 \pm 8,8$	$71,9 \pm 7,2$
O_2	120	$61,9 \pm 3,5$	$73,6 \pm 3,2$
	300	$58,2 \pm 12,4$	$66,4 \pm 16,5$
	900	$35,2 \pm 7,4$	$28,3 \pm 2,2$
Ar	120	$76,3 \pm 8,1$	$74,8 \pm 9,1$
	300	$78,7 \pm 3,8$	$78,7 \pm 3,2$
Ar-10% O_2	120	$68,9 \pm 4,3$	$76,5 \pm 9,3$
	300	$55,3 \pm 6,3$	$59,4 \pm 4,9$

Al igual que en los tratamientos con plasma directo, la post-descarga del plasma produce un incremento de la hidrofília de las fibras queratínicas, así como la uniformización química de la superficie que se traduce en igual tensión de adhesión de retroceso en las dos direcciones de escama con cualquiera de los tratamientos en post-descarga (como se mostró en *fig. 4.1*).

En el caso de tratamientos con N_2 , N_2 -25% O_2 u O_2 , se observa que el ángulo de contacto tiende a disminuir en función del porcentaje de O_2 en la mezcla de gases, en los tratamientos de 120 s (fig. 4.24) y 300 s.

Ello es lógico si asumimos que el O_2 tiene un papel primordial en la generación de O activo, y por tanto en la creación de grupos hidrófilos y en la eliminación de la monocapa lipídica por ablación, mucho más que el N_2 y por tanto, cuanto más O_2 , más hidrófilo.

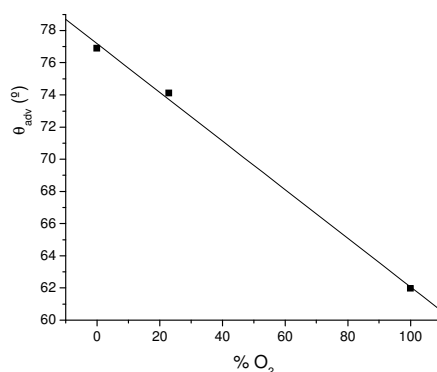


Fig. 4.24. Efecto del porcentaje de O_2 en tratamientos con N_2 , N_2 -25% O_2 u O_2 sobre el ángulo de contacto de avance de fibras queratínicas tratadas 120 s en post-descarga.

Estudios previos (Molina 2002a, Jovic 2002) mostraron que un tratamiento de plasma directo de N_2 durante 120 s producía una disminución de unos 58° en el ángulo de contacto de fibras queratínicas, y por tanto, un importante aumento en la mojabilidad de las mismas. En nuestro caso hemos registrado una disminución de 42° tras un tratamiento de 900 s en post-

descarga de N_2 . Por tanto, se demuestra que las post-descargas de plasma son eficientes para producir superficies de lana hidrófilas, aunque se requieren tiempos de tratamiento más largos que con el plasma directo para conseguir valores similares de hidrofilia.

Por primera vez se ha constatado la eficiencia de una post-descarga en la modificación superficial de fibras queratínicas.

Humectabilidad en tejidos de lana

Inmediatamente después de los tratamientos en post-descarga se llevó a cabo el ensayo de la gota, que reveló que todos los tejidos tratados en post-descarga presentaban propiedades hidrófilas, en contraste con la elevada hidrofobicidad de los tejidos de lana no tratados. Las muestras tratadas únicamente durante 60 s en la post-descarga mostraron un importante incremento de hidrofília con respecto a las muestras no tratadas, aunque los tiempos de mojado fueron irregulares (125 ± 82 s para la post-descarga de N_2 , y valores similares para los otros gases), indicando que en las condiciones estudiadas, 1 min es un tiempo demasiado corto si se desea un tratamiento de superficie uniforme. Sin embargo, los tejidos de lana tratados durante 120 s o más mostraron mojado inmediato (0 s) y uniforme en toda la superficie de la muestra, independientemente del gas generador de plasma.

4.1.2.3. Propiedades de tejidos de lana tratados en post-descarga

Se trató tejido de punto de lana en la post-descarga del plasma, a 60 W de potencia y utilizando como gases generadores del plasma N_2 , O_2 , una mezcla de ambos N_2 -23% O_2 , Ar o Ar-10% O_2 . Se ensayaron tiempos de tratamiento de 60, 120, 300 y 900 s.

Evaluación del grado de blanco

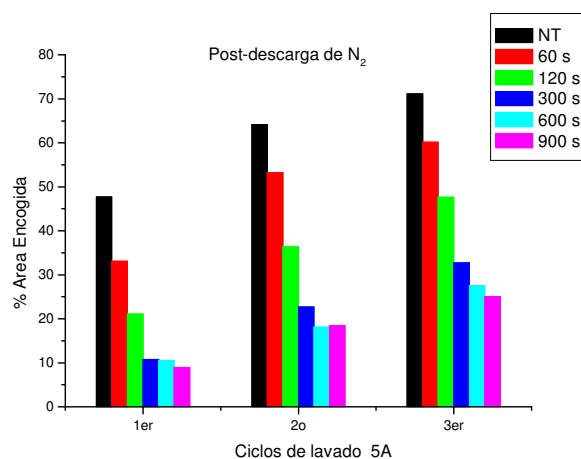
Como se puede comprobar en la *tabla 4.12*, el tratamiento de tejidos en post-descarga de distintos gases durante 300 s no altera el grado de blanco de los mismos con respecto a los tejidos no tratados (diferencias inferiores a 3 puntos).

Tabla 4.12. Grado de blanco CIE Ganz 82 de tejidos de lana no tratados y tras un tratamiento en post-descarga de 300 s con distintos gases

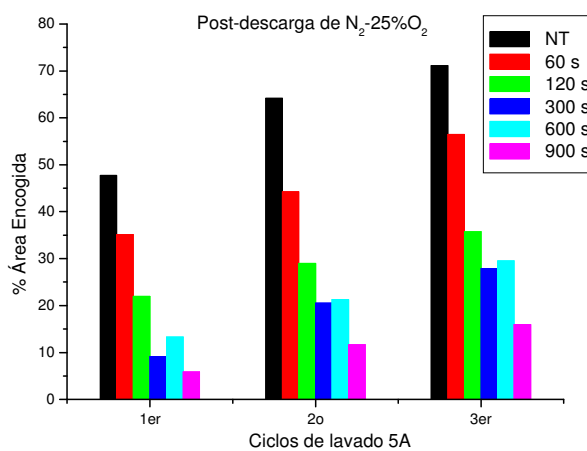
Tratamientos	Grado de blanco CIE Ganz 82	
	Lana no tratada	Lana Tratada
Post-descarga de N_2	2,824	-0,380
Post-descarga N_2 -23% O_2	3,140	3,100
Post-descarga de O_2	3,336	-0,075
Post-descarga de Ar	1,916	2,926
Post-descarga Ar-10% O_2	3,187	5,180

Resistencia al encogimiento

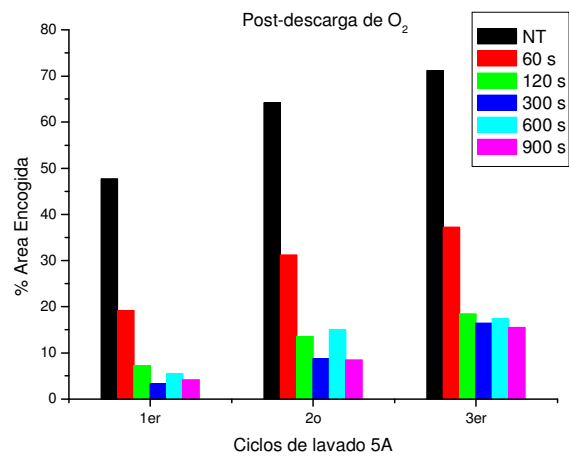
A continuación se expone el comportamiento de encogimiento al lavado de los tejidos de punto de lana tratados en post-descarga de distintos gases.



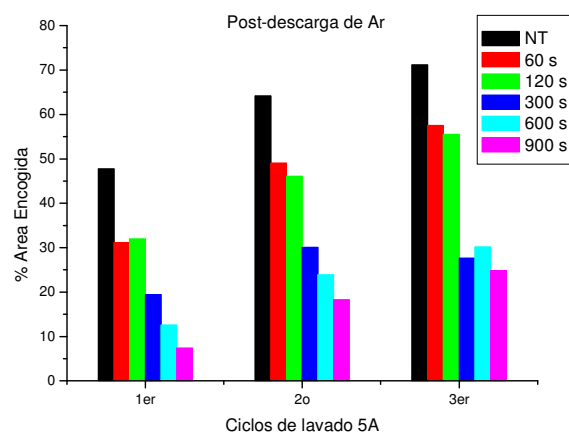
(a)



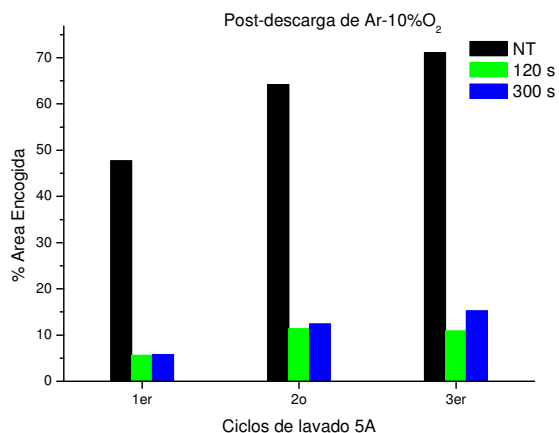
(b)



(c)



(d)



(e)

Fig. 4.25. Porcentaje de área encogida de tejidos de lana tratados en post-descarga de (a) N_2 , (b) N_2 -25% O_2 , (c) O_2 , (d) Ar y (e) Ar-10% O_2 .

Los tratamientos en post-descarga de plasma son efectivos en la reducción del encogimiento de tejidos de lana (fig. 4.25) siendo su eficiencia variable en función del gas y del tiempo de tratamiento. Por ejemplo, el área encogida en el 2º ciclo de lavado pasa del 64% en tejidos no tratados al 18% en post-descarga de N_2 o de Ar, al 12 % en post-descarga de N_2 -23% O_2 y Ar-10% O_2 , y al 8% en post-descarga de O_2 (en tratamientos de 900 s en todos los casos excepto de Ar-10% O_2 en que fueron de 300 s).

Se constata que el tratamiento en post-descarga de O_2 y Ar-10% O_2 es el más eficaz en la consecución de tejidos de lana con bajo encogimiento. Recordemos que la densidad de O monoatómico es similar en ambas post-descargas de plasma, y

la más elevada de todas las aplicadas, lo que indica la eficiencia de la reacción del O monoatómico con la superficie de la lana y su influencia en el encogimiento de los tejidos.

La representación gráfica del área encogida en el segundo ciclo de lavado en función del tiempo de tratamiento (*fig. 4.26*) revela una clara dependencia de ambos factores, que siguen una función exponencial decreciente de primer orden (*Tabla 4.12*). Es decir, tiempos de tratamiento cortos producen reducciones importantes en el área encogida mientras que, a partir de 900 s de tratamiento la mejora en el encogimiento es menor.

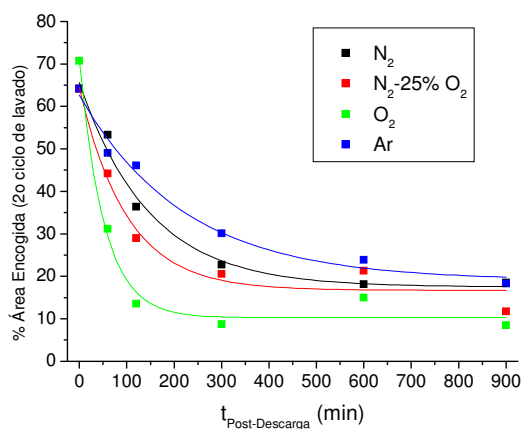


Fig. 4.26. Ajuste matemático de los valores de porcentaje de área encogida (en el 2º ciclo de lavado) en función del tiempo de tratamiento en post-descarga.

Tabla 4.12. Funciones exponenciales decrecientes correspondientes a los ajustes de la figura 4.25.

Post-descarga	Función (% area encogida)	r ²
N ₂	$17,5 + 48,1 e^{(-t/2,4)}$	0,9878
N ₂ -25%O ₂	$16,7 + 47,7 e^{(-t/1,7)}$	0,9713
O ₂	$10,2 + 60,8 e^{(-t/0,8)}$	0,9863
Ar	$19,0 + 43,6 e^{(-t/3,7)}$	0,9855

El factor exponencial que se muestra en la *tabla 4.12* es indicativo, en cada caso, de la velocidad de reducción del área encogida con el tiempo de tratamiento, siendo la post-descarga de O₂ la que con tiempos más cortos produce mayores reducciones en el encogimiento.

Por otra parte, se ha analizado la dependencia del porcentaje de área encogida con el tanto por ciento de O₂ presente en el gas generador de plasma partiendo de una post-descarga de N₂ puro, a los distintos tiempos de tratamiento ensayados. La *figura 4.27* muestra que tejidos a medida que se añade O₂ a la descarga de N₂, el área encogida de los tejidos tiende a disminuir.

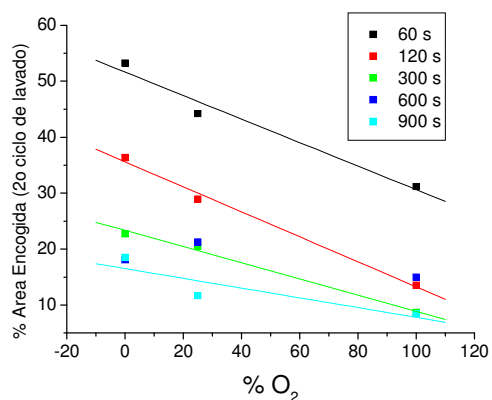
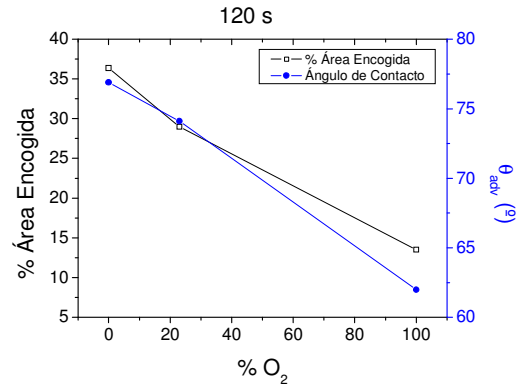


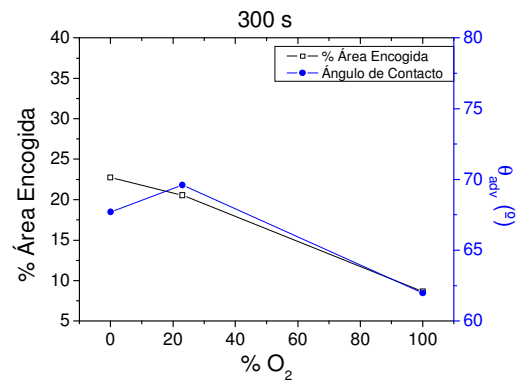
Fig. 4.27. Dependencia del área encogida con el porcentaje de O_2 presente en el gas (N_2 , N_2 -25% O_2 u O_2) para cada tiempo de tratamiento.

Por otra parte, parece que a medida que aumenta el tiempo de tratamiento, el efecto de un porcentaje creciente de O_2 sobre la reducción del encogimiento es menor.

La figura 4.28 refleja tendencias similares entre la reducción del ángulo de contacto (mayor hidrofília) de las fibras y la disminución del porcentaje de área encogida de los tejidos, que además, en el caso de los tejidos tratados en post-descargas de plasma generadas con N_2 , N_2 -25% O_2 u O_2 , dependen ambos del porcentaje de oxígeno añadido.



(a)



(b)

Fig. 4.28. Relación entre área encogida y ángulo de contacto de avance frente al porcentaje de O₂ en tejidos y fibras tratadas durante (a) 120 s y (b) 300 s.

Por tanto, cuanto mayor es el porcentaje de O₂ en la mezcla (es decir, a mayor cantidad de O monoatómico generado), menor es el ángulo de contacto de las fibras y menor el encogimiento de los tejidos.

La comparación de los efectos de resistencia al encogimiento en tratamientos de plasma de N_2 o de tratamientos en post-descarga de N_2 (fig. 4.29) revela la eficiencia equivalente de ambos tratamientos.

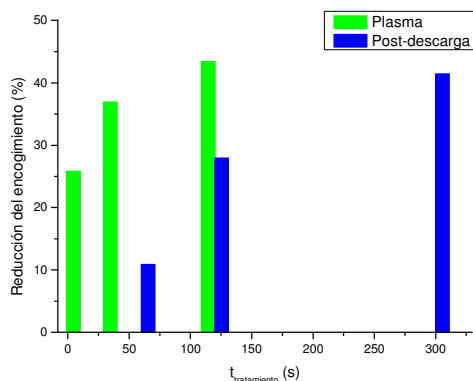


Fig.4.29. Comparación de la reducción en el encogimiento conseguida mediante tratamientos de plasma directo o mediante post-descarga de plasma en función del tiempo de tratamiento.

Se observa, de forma análoga al ángulo de contacto, que para conseguir valores similares de reducción del encogimiento, con post-descargas de plasma se requieren tiempos de tratamiento mayores que en plasma directo. Ello se explica teniendo en cuenta que en la post-descarga las únicas especies activas presentes son los átomos de N (en este caso), mientras que en una descarga de plasma directo hay que tener en cuenta también los efectos añadidos de iones, radiación UV y una mayor densidad de las especies monoatómicas.

Hasta el momento, de las múltiples especies presentes en las descargas de plasma directo (iones, electrones átomos, radicales neutros y moléculas excitadas) no había sido posible determinar cuales de ellas eran las responsables de la modificación superficial y la resistencia al encogimiento de fibras y tejidos de lana.

En el presente apartado hemos demostrado que el tratamiento en post-descarga de plasma y, por tanto, únicamente las especies estables y metaestables generadas por el plasma (que hemos cuantificado cuando ha sido posible), son las responsables de dichos cambios superficiales.

Uno de los puntos de interés de la tecnología en post-descarga es el evitar las interacciones de las partículas cargadas y la radiación UV presentes en el plasma en las superficies de lana, que podrían producir alteraciones no controladas en las mismas.

Variaciones del tacto

Tras los tratamientos en post-descarga, al igual que habíamos observado en los tratamientos de plasma directo, se detectó un incremento de la aspereza de los tejidos de lana, y para comprobarlo se realizó la evaluación sensorial de muestras tratadas 300 s en post-descarga de distintos gases, mediante panelistas no expertos.

+ suave

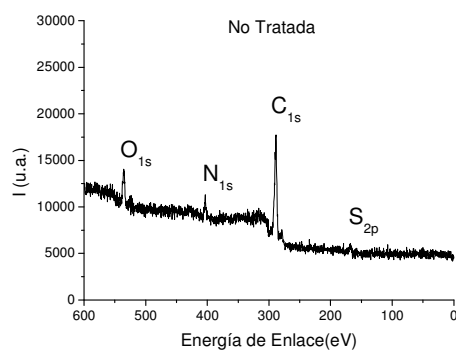
- suave

No Tratado >> Ar-10%O₂ > O₂ > %N₂-23%O₂ > N₂

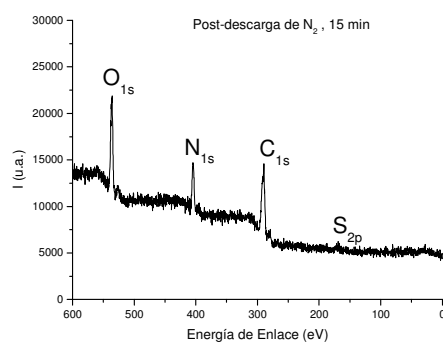
El promedio de resultados de la evaluación realizada mostró una clara diferencia entre la lana no tratada, considerada como más suave y los tejidos tratados en post-descarga. Entre ellas parece que cuanto menor contenido en oxígeno atómico en el gas de post-descarga, más áspera es la muestra resultante, aunque cabe indicar que las diferencias de tacto entre las muestras tratadas en post-descarga son muy pequeñas lo que dificulta su clasificación.

4.1.2.4. Estudio de la modificación química superficial de las fibras de lana mediante XPS

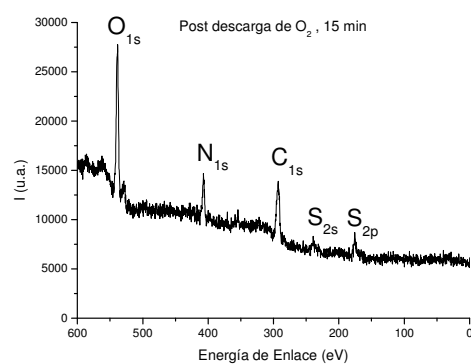
La composición química de la superficie de tejidos de lana (aproximadamente en los primeros 10 nm) fue analizada mediante espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS). En la *figura 4.30* se muestra el espectro general de algunos tejidos seleccionados y la presencia de picos correspondientes a átomos de carbono (C), oxígeno (O), nitrógeno (N) y azufre (S). A partir de los espectros se pueden observar claras diferencias en la composición superficial, principalmente relativas al importante incremento de intensidad en los picos del N_{1s} y O_{1s} de los tejidos de lana tratados en PD de N₂ u O₂ (*Fig. 4.30 (b) y (c)* respectivamente) con respecto a la lana no tratada.



(a)



(b)



(c)

Fig. 4.30. Espectro general de XPS de tejidos de lana (a) no tratados, y tratados 900 s en post-descarga de (b) N_2 y (c) O_2 .

Los resultados que se muestran en la *tabla 4.13* están de acuerdo con estudios previos de XPS en los que superficies de lana nativa están compuestas de aproximadamente 75-80% de carbono, 10-12% de oxígeno, 6-9% de nitrógeno y 2-3% de azufre (Bradley 1997, Molina 2003). El N y S se deben al aminoácido cistina del componente proteico de la lana. El C y O se deben, por una parte a las proteínas de la lana y por otra a la contribución de la monocapa lipídica (Bradley 1997). Estos resultados confirman que la superficie de las fibras no está alterada por los tratamientos previos (como hilatura, tejeduría o lavado).

Tabla 4.13. Composición elemental de superficies de lana no tratada y tratada en post-descarga de N₂ y O₂ durante 120 s, 300 s o 900 s.

Composición atómica relativa (%)						
	C	O	N	S	C/N	O/C
NT	81,1	8,3	8,2	2,3	9,89	0,10
PD N₂ 120 s	66,7	19,4	11,8	2,1	5,65	0,29
PD N₂ 300 s	61,4	19,7	15,2	3,7	4,04	0,32
PD N₂ 900 s	60,5	19,4	17,5	2,6	3,46	0,32
PD O₂ 120 s	55,3	27,2	13,1	4,4	4,22	0,48
PD O₂ 300 s	49,5	30,4	14,1	6,0	3,51	0,61
PD O₂ 900 s	48,4	32,5	12,7	6,4	3,84	0,66

El tratamiento en post-descarga de N₂ produce un aumento en la concentración de N y disminuye la relación C/N a partir del tiempo de tratamiento más corto. Podemos atribuir tal aumento a la formación de grupos nitrogenados en la superficie de la lana o a la eliminación de la monocapa lipídica mediante reacciones de oxidación, puesto que es bien sabido que la acción de ablación de las post-descargas de N₂ es muy

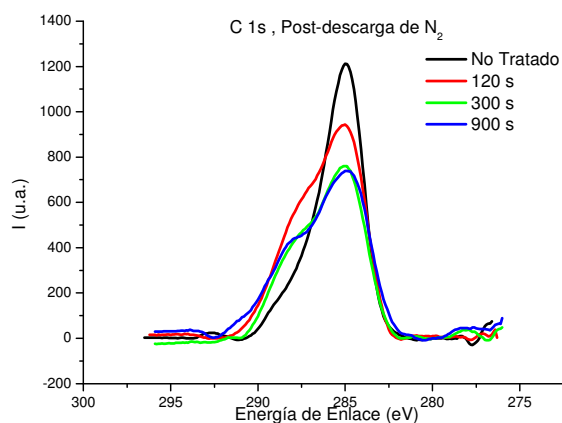
limitada. La relación atómica C/N de 3,46 tras 900 s de post-descarga de N₂ corresponde a la relación atómica C/N de 3,4 correspondiente al análisis de los aminoácidos de la epicutícula (King 1968), lo que sugiere una eliminación progresiva de la monocapa lipídica de la epicutícula por el incremento de tiempo de tratamiento en post-descarga, de forma paralela a lo observado por otros autores para tratamientos de plasma directo (Molina 2003).

La post-descarga de N₂ también incrementa la concentración de oxígeno y el cociente O/C a partir de los 2 minutos de tratamiento y continúa aumentando con el tiempo de tratamiento. Teniendo en cuenta que las post-descarga de N₂ no son oxidantes, tal efecto podría atribuirse a la oxidación de la superficie de las muestras por reacción de las especies menos estables creadas por la post-descarga al entrar la lana en contacto con la atmósfera tras los tratamientos y/o, a la presencia de pequeñas impurezas de oxígeno en la post-descarga (cuantificadas en 4.1.2.1).

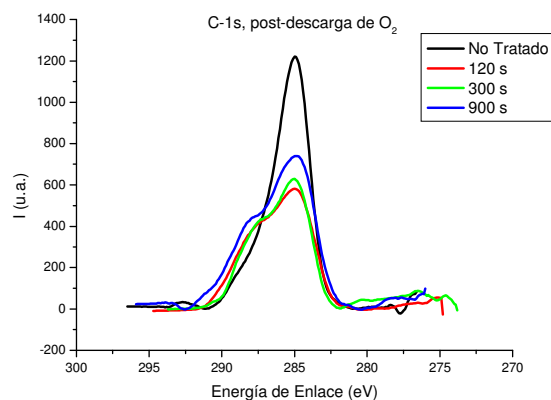
Por otra parte, los tratamientos en post-descarga de O₂ producen superficies claramente oxidadas, que muestran un aumento de la concentración de O y de la relación O/C a partir de 120 s de tiempo. Tiempos de tratamiento de 5 minutos aumentan tales valores, y en cambio, con tiempos de tratamiento más largos (de 900 s) tienden a estabilizarse. Se constata además la mayor “agresividad” del tratamiento en post-descarga de O₂, puesto que al cabo de 300 s se obtiene una relación atómica de C/N de 3,5 y por tanto muy próxima al

valor de los aminoácidos de la epicutícula, que en los tratamientos en post-descarga de N_2 se conseguía al cabo de 900 s. Por tanto, es muy probable el efecto combinado de ablación de la monocapa lipídica además de la generación de grupos oxigenados en la superficie. El incremento en la concentración de S apoya la hipótesis de ablación, puesto que al eliminarse la monocapa lipídica, los componentes proteicos de la lana se hacen más visibles al XPS.

La concentración de N también aumenta con la post-descarga de O_2 , pero permanece a valores inferiores que en el caso de los tratamientos con N_2 .



(a)



(b)

Fig. 4.31. Evolución del pico C1s en función del tiempo de tratamiento en post-descarga en tejidos de lana tratados en post-descarga de (a) N₂ y (b) O₂.

Como se muestra en la figura 4.31, tanto el tratamiento en post-descarga de N₂ como el de O₂ producen cambios en la forma del pico correspondiente al C_{1s}. Ello que implica la formación de nuevas funcionalidades y su aumento con el tiempo de tratamiento. Dichos cambios son más evidentes en la post-descarga de O₂, que producen variaciones en la forma del pico C1s a partir de los 120 s de tiempo de tratamiento. El estado químico de los átomos de carbono puede obtenerse por deconvolución del pico de C_{1s} en otros cuatro componentes (fig. 4.32), en la tabla 4.14.

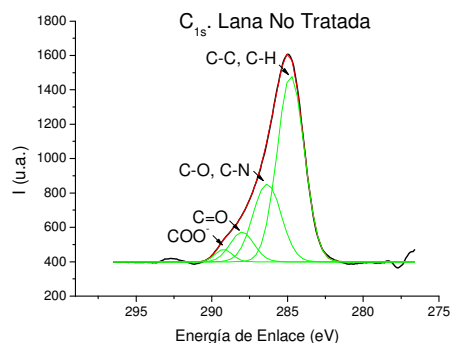


Fig. 4.32. Ejemplo de deconvolución del C_{1s} de lana no tratada.

Tabla 4.14. Intensidad relativa de la deconvolución del C_{1s} de lana no tratada y tratada en post-descarga de N₂ y O₂ durante 120 s, 300 s o 900 s.

	Composición química relativa (%)			
	285,00 eV	286,53eV	288,21eV	289,68eV
	C-C, C-H	C-O, C-N	C=O	COO ⁻
No Tratada	61,77	26,92	8,73	2,58
PD N₂ 120 s	42,67	26,56	22,35	8,42
PD N₂ 300 s	52,07	22,57	18,11	7,25
PD N₂ 900 s	33,39	29,26	23,73	13,59
PD O₂ 120 s	32,82	40,85	19,09	7,24
PD O₂ 300 s	41,42	27,91	23,94	6,73
PD O₂ 900 s	31,69	28,04	25,05	15,23

En todos los casos, los tratamientos en post-descarga de N₂ y O₂ producen una disminución en la concentración de grupos C-C o C-H y un incremento de los grupos que contienen C-O o C-N, C=O y COO⁻.

Tiempos de tratamiento largos en post-descargas de N₂ producen un incremento en las funcionalidades C=O y COO⁻ en la superficie de la lana que podrían atribuirse a la presencia

de O contaminante en la cámara de reacción (determinado en 4.1.2.1) y/o al contacto de las muestras activadas con la atmósfera tras el tratamiento. Los resultados de la *tabla 4.14* muestran que la generación de grupos C-N no es demasiado importante en comparación con el % de grupos carbonil y carboxil, por lo que se puede asumir que prevalece la activación de las muestras por encima de su funcionalización.

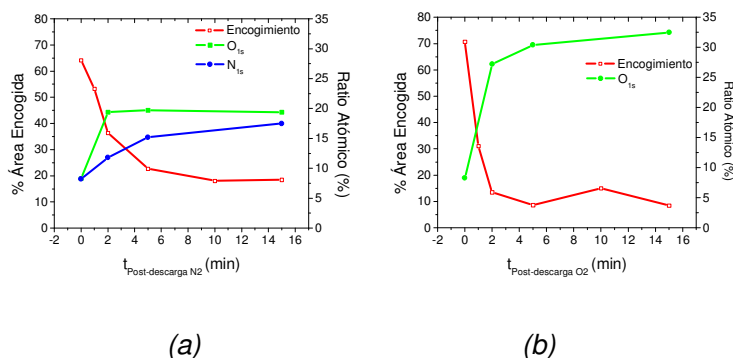


Fig. 4.33. Comparación entre la evolución del porcentaje de área encogida y la composición atómica relativa de tejidos de lana tratados en post-descarga de N_2 o de O_2 a distintos tiempos.

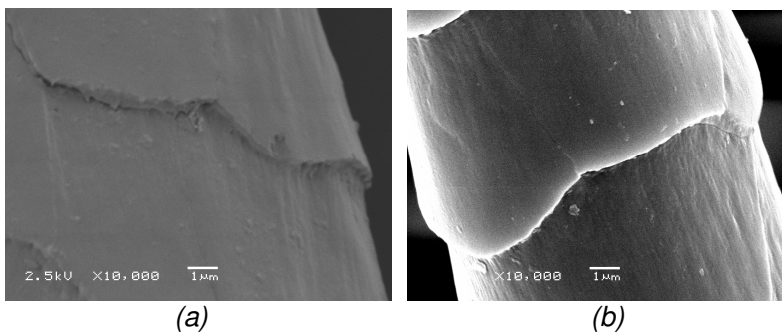
La *figura 4.33* muestra que a medida que aumenta la concentración de oxígeno en la superficie de la fibra se reduce el área encogida de los tejidos. La oxidación de la superficie de la lana produce un incremento en la hidrofília de las fibras como hemos comprobado mediante ángulo de contacto (apartado 4.1.2.2). Todo ello apunta a una posible relación entre la hidrofília de la superficie y el área encogida de los tejidos.

Por tanto, se demuestra la relación entre la oxidación y la hidrofília de la superficie, y la relación de ambos parámetros con la reducción del encogimiento durante los procesos de lavado.

4.1.2.5. Alteraciones topográficas producidas por la post-descarga de plasma en fibras de lana

A continuación se exponen las modificaciones observadas mediante microscopía electrónica de barrido en la superficie de las fibras de lana tratadas durante 900 s en post-descarga de plasma, utilizando distintos gases para generar la descarga (N_2 , O_2 y $Ar-10\%O_2$).

De forma paralela a las observaciones realizadas en el apartado 4.1.1.3 en fibras tratadas con plasma directo, las modificaciones producidas en la superficie de las fibras de lana mediante el tratamiento en post-descarga son muy pequeñas y se requiere trabajar a 10.000 aumentos para poder observarlas.



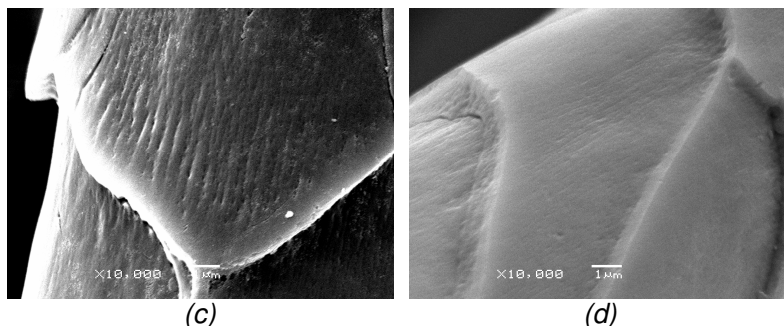


Fig. 4.34. Microfotografías de SEM de fibras de lana (a) no tratadas y tratadas durante 900 s en post-descarga de (b) N₂, (c) O₂ y (d) Ar-10%O₂ a 10000 aumentos.

Los tratamientos en post-descarga de N₂ (*fig. 4.34 b*) no producen cambios destacables en la superficie de la lana con respecto a la no tratada (*fig. 4.34 a*), a excepción de, en todo caso, limpieza de la superficie. En descargas de plasma directo de N₂ (Molina 2005) tampoco se observaron modificaciones en la superficie de las fibras de lana, lo que confirma la benignidad de este gas generador de plasma.

En contraste, los tratamientos en post-descarga de O₂ (*fig. 4.34 c*) muestran los efectos de la ablación de forma bien visible (también constatados en 4.1.1.3 para plasma directo). En concreto se observa la formación de estrías y microcráteres en la cutícula de la lana, que también se observan, aunque en menor grado en los tejidos tratados en post-descarga de Ar-10%O₂ (*fig. 4.34 d*).

En resumen, en el presente apartado se ha demostrado, por primera vez, que las especies responsables de la acción del plasma sobre los tejidos son las especies estables del plasma como los átomos de N u O.

Se ha determinado la densidad de especies en la cámara de reacción en post-descarga, y se ha podido demostrar su efectividad en el incremento de la hidrofília de la superficie de las fibras queratínicas, a causa de la eliminación progresiva de la monocapa lipídica y de la generación de grupos hidrófilos, así como en la reducción del encogimiento de los tejidos.

Se ha mostrado que el encogimiento de tejidos de lana disminuye exponencialmente con el tiempo de tratamiento en post-descarga, y a la vez que el porcentaje de O introducido en la superficie de las fibras aumenta exponencialmente.

Por otra parte, se ha observado que existe una tendencia lineal entre la reducción del ángulo de contacto y la reducción del encogimiento en función del porcentaje de O₂ en post-descargas de N₂, N₂-25%O₂ u O₂.

Tanto los tratamientos de plasma directo como los de post-descarga son eficaces en la reducción del encogimiento de los tejidos de lana y en el incremento de hidrofília de la superficie de fibras queratínicas.

4.2. ESTUDIO DE LAS CARACTERÍSTICAS CONFERIDAS POR EL PLASMA A POLIAMIDA 6

4.2.1. Plasma directo

A continuación se estudian los efectos del tratamiento con plasma directo en poliamida 6 (utilizando vara y tejido de microfibra como sustrato) y distintos gases generadores de plasma.

4.2.1.1. Propiedades de mojado de la poliamida 6

Efecto del tipo de gas y del tiempo de tratamiento

En la *figura 4.35* se muestran el primer y segundo ciclos de histéresis de tensión de adhesión (F/p) de vara de PA6 no tratada y tratada con plasma de aire, nitrógeno, vapor de agua u oxígeno. Cabe mencionar que las medidas de tensión de adhesión de muestras tratadas con plasma se llevaron a cabo en el intervalo máximo de 12 h tras el tratamiento, pues, tal como hemos visto en el apartado 4.1.1.1. en fibras queratínicas y como han mostrado otros autores (Nakamatsu 1999, Kang 1996), la concentración de grupos hidrófilos formados en una superficie polimérica por tratamiento con plasma puede variar en función del tiempo transcurrido después del tratamiento debido a un posible proceso de reorganización de los mismos.

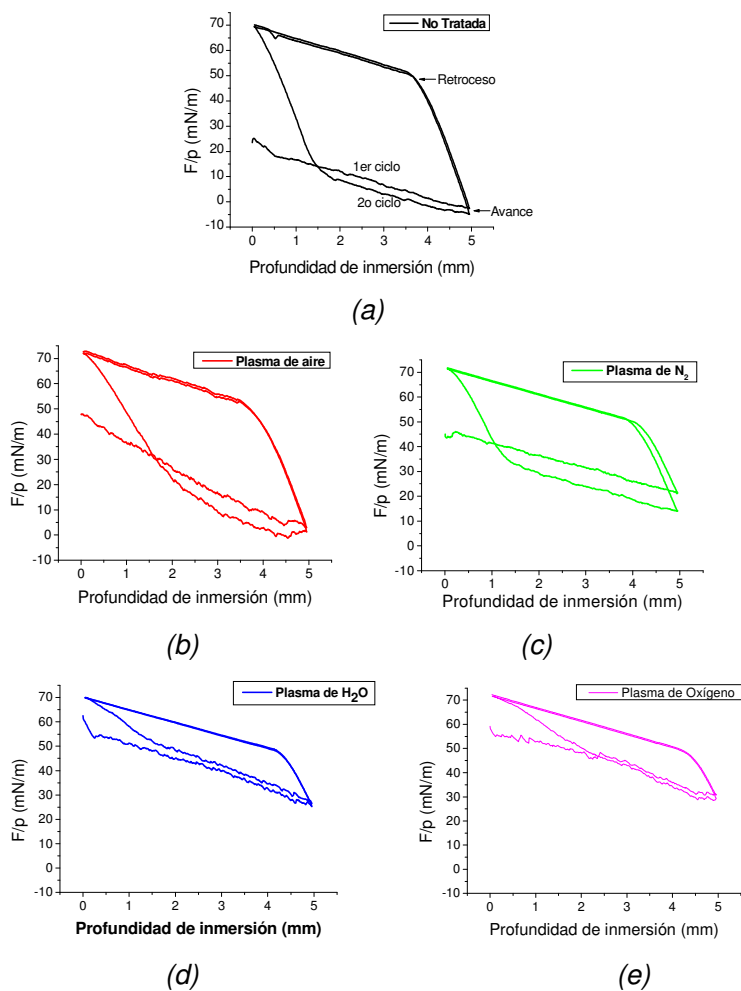


Figura 4.35. Ciclos de histéresis de tensión de adhesión (F/p) de poliamida 6 (a) no tratada y tratada durante 120 s con plasma de (b) aire, (c) nitrógeno, (d) vapor de agua y (e) oxígeno.

Los valores de tensión de adhesión de avance del segundo ciclo de vara de PA6 no tratada o tratada con plasma de aire o de nitrógeno son inferiores al primer ciclo (fig. 4.35). Ello puede

atribuirse a la disolución parcial del material hidrófilo en el agua utilizada como líquido de mojado, aumentando por tanto, la hidrofobicidad de la superficie. Según Wang y col. (Wang 1994), la discrepancia entre el primer y el segundo ciclo de inmersión refleja un cambio en el estado de la superficie del polímero.

A diferencia de los anteriores, los valores de tensión de adhesión de avance del segundo ciclo de inmersión de muestras tratadas con plasma de vapor de agua u oxígeno son ligeramente superiores al primero. Ello puede ser debido a la reorientación de los grupos hidrófilos de la superficie de la poliamida como consecuencia de su inmersión en agua. También sugiere que los grupos hidrófilos formados se encuentran enlazados covalentemente a la poliamida, evitando de este modo su disolución en el líquido de mojado. Más adelante investigaremos estas hipótesis en mayor profundidad.

En la *tabla 4.15* se muestran los valores de ángulo de contacto de avance y de retroceso de todas las muestras, calculados a partir del valor promedio de F/p tal como se ha detallado en la Introducción. Dichos valores son resultado de la medida de una única muestra para cada tipo de tratamiento, puesto que el estudio de la dispersión de los resultados en ocho muestras de PA6 no tratada reveló que el error asociado a las medidas era únicamente de $2,2^\circ$ en el avance y $2,4^\circ$ en el retroceso (con un nivel de significación del 95%), lo que es razonable teniendo en cuenta que nos encontramos ante un material sintético. Por ello consideraremos que diferencias del ángulo de contacto

superiores a $2,2^\circ$ en el avance revelan diferencias significativas entre las muestras.

La tensión de adhesión de avance de la PA6 no tratada (*fig. 4.35 a*) proporciona un ángulo de contacto calculado de $71,4^\circ$, inferior a 90° , lo que confirma la naturaleza hidrófila de la superficie de la poliamida 6, y es similar a los valores obtenidos por Tusek y col. (Tusek 2001) y por Extrand (Extrand 2002). Tusek (Tusek 2001) también encontró que aunque las PAs presentan higroscopicidad, la permeación de agua hacia el interior del polímero durante el tiempo habitual de medida no afecta al valor del ángulo de contacto.

Como puede verse en la *tabla 4.16*, cuando se utilizaron aire o nitrógeno como gases generadores de plasma, se consiguió un importante incremento de la hidrofília de la superficie de la poliamida, obteniendo ángulos de contacto alrededor de 50° a los 120 s de tratamiento.

El tratamiento con plasma de vapor de agua provocó una reducción del ángulo de contacto de avance a valores de $34,7^\circ$ al mismo tiempo de tratamiento, mientras que el plasma de oxígeno se reveló como el más eficaz para generar superficies de PA6 muy hidrófilas, puesto que un tratamiento de únicamente 120 s produjo una PA6 con ángulo de contacto de $22,9^\circ$.

Tabla 4.15. Ángulos de contacto de avance (θ_{adv}) y de retroceso (θ_{rec}) e histéresis del ángulo de contacto ($\Delta\theta$) de PA6 no tratada y tratada con plasma de distintos gases

Tratamiento	θ_{adv} (°) *	θ_{rec} (°) *	$\Delta\theta$ (°)
No tratada	71,4	15,6	55,8
Aire 120 s	38,9	7,3	46,2
Aire 300 s	36,6	13,9	22,7
N₂ 120 s	49,7	8,4	41,3
N₂ 300 s	45,2	8,4	36,8
H₂O 120 s	34,7	8,6	26,1
H₂O 300 s	35,6	7,4	28,2
O₂ 120 s	22,9	7,9	15,0

* El estudio de la dispersión de ocho muestras de PA6 no tratada proporcionó un error asociado de $\theta_{adv} \pm 2,2^\circ$ y $\theta_{rec} \pm 2,4^\circ$ con un nivel de significación superior al 95%.

Los ciclos de histéresis de la poliamida tratada con plasma de aire, nitrógeno, vapor de agua y oxígeno muestran importantes diferencias de mojado entre sí (*fig. 4.35 y tabla 4.15*). Con respecto a la PA6 no tratada, en las tratadas con plasma se observa un incremento en los valores de tensión de adhesión de avance, o sea una disminución del ángulo de contacto, y una reducción en los valores de histéresis ($\Delta\theta$), indicando una mayor interacción de la muestra con el líquido de mojado (agua). Ello puede atribuirse a una disminución en la proporción relativa de grupos amida en la superficie, puesto que, según Extrand la histéresis de las PAs tiende a aumentar con el contenido de grupos amida (Extrand 2002) así como a la mayor homogeneidad química de la superficie, ambos debidos a la introducción de nuevos grupos hidrófilos generados por el plasma.

El incremento del tiempo de tratamiento con plasma de 120 s a 300 s (*tabla 4.15*) produce una disminución del ángulo de contacto, aumentando la hidrofília de la superficie, de forma paralela a las observaciones registradas en fibras queratínicas.

Evolución del ángulo de contacto de poliamida 6 tratada con plasma

El proceso de envejecimiento implica una evolución de los valores del ángulo de contacto con el tiempo transcurrido tras el tratamiento con plasma, como se ha especificado ya en el apartado 4.1.1.1.

La *figura 4.36* muestra un incremento del ángulo de contacto, y por tanto de hidrofobicidad de las muestras tratadas con plasma que tiene lugar en función del tiempo transcurrido tras el tratamiento. Ello indica que la concentración de grupos hidrófilos en la superficie disminuye, lo cual puede ser debido, entre otras causas, a la reorientación de los mismos hacia el interior de la PA6 durante su almacenamiento al aire.

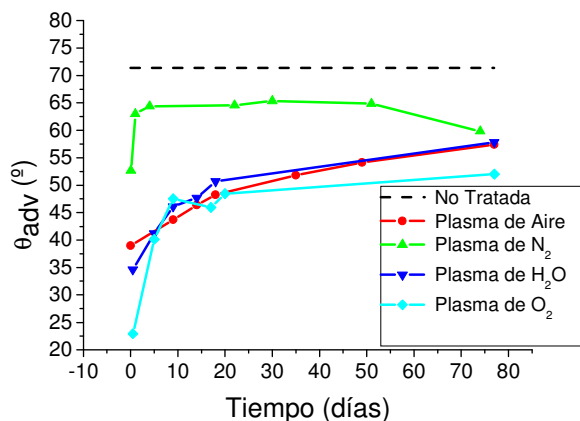


Figura 4.36. Evolución del ángulo de contacto de avance en función del tiempo transcurrido tras el tratamiento.

Los valores del ángulo de contacto de las muestras tratadas con plasma de nitrógeno muestran un envejecimiento rápido inmediatamente después del tratamiento.

Las muestras tratadas con plasma de aire o de vapor de agua presentan aproximadamente la misma evolución con el tiempo. Ello sugiere la formación del mismo tipo de grupos hidrófilos en la superficie de la PA6 cuando el tratamiento con plasma se lleva a cabo con aire o vapor de agua. Es sabido que, a diferencia del plasma de N₂ (Camacho 2003), los de aire (Lee 1975a) o vapor de agua (Camacho 2003) contienen especies comunes como H₂, O₂, H, OH, H₃O⁺, y OH⁻.

El plasma de oxígeno es el que produce superficies de PA6 más hidrófilas, siendo igualmente tras el envejecimiento (de 77 días), las que muestran menor ángulo de contacto.

Nakamatsu y col. (Nakamatsu 1999) estudiaron el envejecimiento de distintos polímeros tratados con plasma, sugiriendo que dicho proceso es debido a los sitios activos que permanecen en la superficie y son susceptibles de experimentar post-reacciones (Gengenbach 1999), o la reestructuración de la superficie gracias a la tendencia del polímero de adquirir un estado energéticamente favorable mediante procesos de reorientación y de difusión (Morra 1993) que reducen la energía libre de la superficie.

En el caso que nos ocupa, la PA6 tratada con plasma de O_2 es la que experimenta mayor envejecimiento, con un incremento del ángulo de contacto de $29,12^\circ$ (desde el tratamiento con plasma hasta al cabo de 77 días). Le siguen las PA6s tratadas con plasma de H_2O , con una variación del ángulo de contacto de $23,10^\circ$, a continuación las modificadas con plasma de aire con aumento del $18,41^\circ$ y por último las tratadas con plasma de N_2 , con una variación del ángulo de $12,77^\circ$. Es decir, cuantos más grupos hidrófilos se han creado en la superficie, mayor es el envejecimiento de las muestras (aunque las más hidrófilas de partida siguen siendo las más hidrófilas tras el envejecimiento).

Se observa además, que el envejecimiento tiende a hacer converger los valores de ángulo de contacto de muestras tratadas con diferentes gases.

Todo ello hace pensar que la reorientación de los grupos hidrófilos hacia la fase interna del polímero puede jugar un papel clave en el proceso de envejecimiento de superficies de PA6 tratada con plasma de distintos gases.

La reorganización de los grupos polares de la superficie hacia el interior del polímero se puede ver favorecida por la posible rotura de las cadenas poliméricas originales por acción del plasma, incrementando por tanto su movilidad. Aun cuando no haya tal rotura de cadenas, la rotación de los enlaces puede producir el mismo efecto de “esconder” los grupos polares lejos de la superficie, con el resultado de una nueva superficie no modificada que emerge de la subsuperficie del polímero.

De todos modos, a pesar de que los ángulos de contacto aumentan con el tiempo transcurrido tras el tratamiento de plasma, ninguna de las superficies de PA6 recupera los valores de ángulo de contacto del polímero original no tratado ni siquiera tras 77 días de almacenamiento, por lo que las propiedades de mojado de la PA6 permanecen mejoradas.

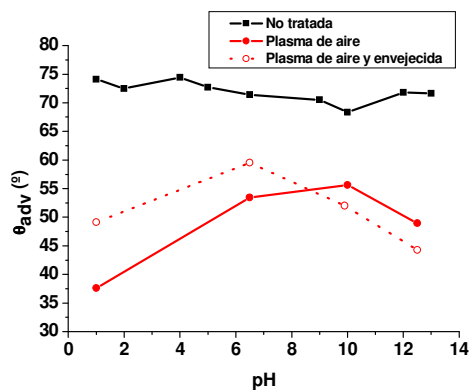
Valoración del ángulo de contacto en fibras tratadas con plasma y envejecidas

Los resultados obtenidos en la *tabla 4.15* muestran que la hidrofília conseguida depende del gas utilizado, probablemente debido al distinto tipo y/o número de grupos químicos funcionales generados en la superficie del polímero, y resulta de gran interés conocer la naturaleza de dichos grupos. La

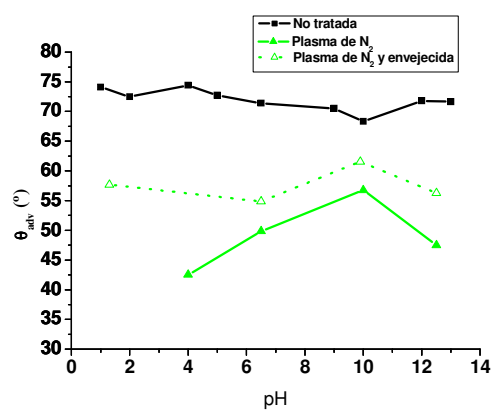
ionización de tales grupos presentes en la interfase sólido/agua se puede estudiar mediante la determinación del ángulo de contacto en función del pH (Berg 1993). Por ello, las propiedades de mojado a distintos pHs del líquido de mojado se han estudiado de acuerdo con el método de Hüttinger (Hüttinger 1992) descrito en el punto 1.5.5 de la introducción.

En la *figura 4.37* se muestran las valoraciones del ángulo de contacto de los grupos superficiales de la poliamida sujeta a los distintos tratamientos con plasma. La muestra no tratada presenta una superficie marcadamente menos hidrófila y con menor cantidad de grupos ionizables en la superficie que cualquiera de las varas de PA6 tratadas con plasma. Los valores obtenidos de ángulo de contacto de la PA6 no tratada son independientes del pH del líquido de mojado.

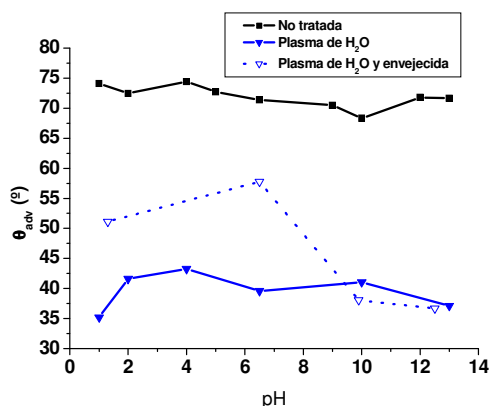
Ello corresponde con el comportamiento característico de superficies anfóteras, que contienen aproximadamente la misma proporción de grupos ácidos y básicos en la superficie (Hüttinger 1992) y es por tanto congruente con la estructura química de la PA6, que contiene grupos no ionizables (amida, CH_2) y unos pocos grupos terminales amino (alcalinos) y carboxílicos (ácidos).



(a)



(b)



(c)

Figura 4.37. Valoración del ángulo de contacto en función del pH del líquido de mojado de vara de PA6 sin tratar y tratada con plasma de N_2 (a), Aire (b) y H_2O (c) y tras un almacenamiento de 77 días

Tras el tratamiento con plasma, el ángulo de contacto de la superficie de PA6 tratada con plasma de aire y de nitrógeno tiende a aumentar al incrementar el pH, por lo que la mojabilidad es peor a pHs alcalinos. Dichos resultados revelan la presencia de una mayor proporción de grupos básicos en la superficie, lo que produciría una mayor interacción (menor ángulo de contacto) a pHs ácidos, encontrándose dichos grupos disociados a pHs bajos. Los valores de ángulo de contacto más elevados a pHs fuertemente básicos pueden ser indicativos de que se han generado algunos grupos ácidos en la superficie de la poliamida, aunque a concentraciones inferiores que los básicos. En estudios previos (Lee 1975a) se detectó la presencia de las siguientes especies en el plasma de aire: N_2 , N_2^+ , CO, CO^+ , NO, CO_2 , NH, N y O, pudiéndose

generar grupos básicos y ácidos en la superficie, tal y como se observa mediante la técnica del ángulo de contacto.

La superficie de la PA6 tratada con plasma de vapor de agua (fig. 4.37 c) presenta algunas diferencias con respecto a las precedentes. Por una parte, tal como se ha mencionado, la superficie es claramente más hidrófila, y por otra parte, las interacciones ácido-base muestran una superficie de características anfóteras, con el mismo comportamiento que la poliamida no tratada pero con mayores interacciones debido a una mayor proporción de grupos ácidos y básicos.

Después de almacenar las muestras de poliamida 6 durante 77 días al aire a temperatura ambiente, las valoraciones del ángulo de contacto de las varas tratadas con plasma y envejecidas muestran importantes diferencias en la superficie de la PA6 con respecto a las recién tratadas con LTP. Los grupos básicos también han experimentado un importante proceso de envejecimiento, por lo que la superficie de la PA6 contiene menor concentración de grupos básicos. De todos modos, se evidencia que los grupos ácidos se mantienen estables tras el proceso de envejecimiento.

Posibilidad de recuperación de las propiedades de mojado obtenidas con el tratamiento de plasma

Para evaluar la reversibilidad termodinámica del proceso de envejecimiento de las muestras de PA6 tratadas con plasma, se determinó la variación del ángulo de contacto después de

mantener las muestras sumergidas en agua durante seis horas (fig. 4.38). El comportamiento de mojado de la PA6 no tratada y sumergida en agua confirma las observaciones llevadas a cabo por Extrand (Extrand 2002), que estudió la influencia de exponer PA6 no tratada a agua durante varios días, registrando una ligera disminución en los valores del ángulo de contacto que atribuyó a dos procesos; por una parte, la poliamida mojada es más polar que su homóloga seca, puesto que contiene tanto grupos amida como moléculas de agua, y por otra parte, los grupos amida pueden haber migrado hacia la superficie (por rotación o traslación), incrementando por tanto su concentración en la misma.

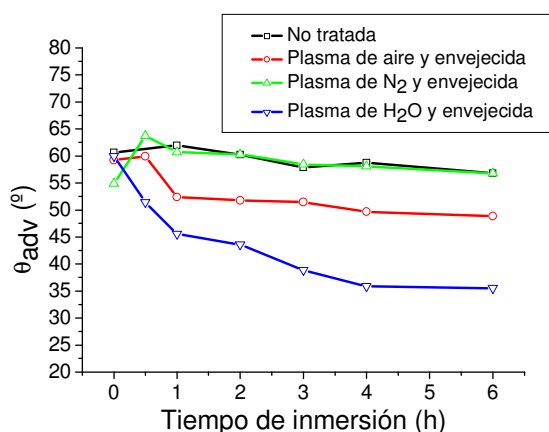


Figura 4.38. Cinética de recuperación del ángulo de contacto de vara de PA6 envejecida por inmersión en agua.

Las muestras tratadas con plasma de aire incrementan sólo el 49,4% de su hidrofília inicial tras inmersión en agua durante 6h (fig. 4.38). Esta recuperación incompleta podría atribuirse a disolución parcial de material hidrófilo presente en la superficie

del polímero en el líquido de mojado, o a reacciones posteriores al tratamiento de plasma. También indica que parte del material hidrófilo generado por el plasma permanece enlazado a la superficie y es capaz de reorientarse.

Al contrario, la PA6 tratada con plasma de N_2 muestra aproximadamente la misma evolución que la PA6 no tratada a partir de 0,5 h de inmersión. El incremento en el ángulo de contacto tras el primer ciclo de mojado indica que se ha producido disolución del material hidrófilo débilmente enlazado a la superficie, dejando una superficie con igual comportamiento de mojado que la no tratada.

La PA6 tratada con vapor de agua, tras inmersión en agua recupera completamente la mojabilidad original (96,7%), indicando que los grupos hidrófilos generados por el plasma permanecen enlazados al polímero y son capaces de reorientarse hacia la superficie.

Nakamatsu y col. (Nakamatsu 1999) encontraron resultados semejantes, pues observaron que el poli(tetrafluoroetileno) (PTFE) tratado con plasma de aire y mantenido en agua (ambiente hidrófilo) no perdía las propiedades conseguidas con el plasma, puesto que los grupos polares hidrófilos permanecían en la superficie, incluso 180 días después del tratamiento, confirmando los mecanismos propuestos de migración o rotación de grupos polares hacia el interior del polímero. También observaron que el PTFE tratado con plasma y envejecido recuperaba las características hidrófilas tras

varios días de inmersión en agua, mostrando la reversibilidad termodinámica del proceso de envejecimiento, y siendo por tanto, capaces de controlar hasta cierto punto la movilidad de los grupos funcionales hacia la superficie o el interior del polímero en función de las condiciones externas. Este fenómeno sugiere que los grupos polares de una muestra envejecida se mantienen próximos a la superficie (en la subsuperficie), lo cual abre vías hacia la reversibilidad del proceso de envejecimiento, puesto que un ambiente hidrófilo puede hacerlos emerger.

Por tanto, los resultados obtenidos en PA6 sugieren que pueden existir distintos mecanismos de recuperación de la hidrofilia: adsorción de agua, migración (por rotación o traslación) de los grupos amida y migración y/o rotación de los grupos hidrófilos generados por el plasma hacia la superficie.

A partir de tales resultados podemos aseverar que el tratamiento con plasma de agua es el óptimo en cuanto al incremento de hidrofilia y a la capacidad de recuperación de la misma tras el envejecimiento. Por ello dicho gas generador de plasma se ha utilizado en los estudios que se presentan a continuación.

Efecto de la post-aplicación de quitosano

Se evaluó la influencia de la post-aplicación del biopolímero quitosano (QS) sobre el ángulo de contacto de vara de PA6 (fig. 4.39).

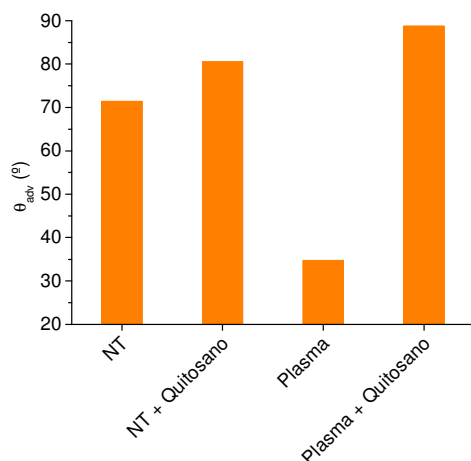


Fig. 4.39. Ángulo de contacto de avance de vara de PA6 no tratada, tratada con plasma y post-tratada con quitosano.

Se observa la deposición efectiva del quitosano en la superficie de la PA6, reflejado en un incremento en la hidrofobicidad de la misma. La aplicación del quitosano tras el tratamiento con plasma incrementa aún más el ángulo de contacto, lo que indica que se ha depositado mayor cantidad de quitosano por la mejora en la adhesión promovida por el plasma.

Se ha constatado también que la deposición de quitosano no hace variar el perímetro de las muestras, por lo que se puede asumir que se ha formado una película muy fina y que su hinchamiento en agua durante la medida del ángulo de contacto no es relevante.

4.2.1.2. Influencia del plasma en el grado de blanco de tejidos de poliamida 6

Se ha medido el grado de blanco de los tejidos antes y después del tratamiento con plasma de vapor de agua y de oxígeno a distintos tiempos de tratamiento (*tabla 4.16*).

Tabla 4.16. Grado de blanco CIE de tejidos de microfibra de poliamida 6 antes y después del tratamiento con plasma

	Grado de blanco CIE Ganz 85	
	PA6 no tratada	PA6 tratada
Plasma H₂O 10 s	81,4	80,7
Plasma H₂O 40 s	81,7	80,5
Plasma H₂O 120 s	81,4	80,6
Plasma H₂O 300 s	80,2	79,4
Plasma H₂O 900 s	80,2	79,2
Plasma O₂ 10 s	82,2	80,3
Plasma O₂ 40 s	82,1	81,2
Plasma O₂ 120 s	82,5	82,5
Plasma O₂ 300 s	81,3	81,5
Plasma O₂ 900 s	82,2	78,1

Las diferencias en el grado de blanco de los tejidos a causa del tratamiento con plasma son muy pequeñas, y en ningún caso perceptibles a simple vista, excepto en el caso de las tratadas con plasma de O₂ durante 900 s que se habían “tostado”, sobre todo en los extremos del tejido (*fig. 4.43*). Por ello podemos afirmar que, en condiciones controladas de no degradación de la muestra, plasmas de vapor de agua u oxígeno no alteran el grado de blanco de los tejidos de poliamida 6.

Como se ha detallado en la introducción, hasta el momento distintos autores han estudiado la aplicación de quitosano en

fibras textiles. En fibras de lana no tratadas o tratadas con plasma se ha registrado (Vílchez 2001) un ligero amarilleamiento de la muestra tras la aplicación de quitosano debido al color natural de este biopolímero.

Como se observa en la *tabla 4.17*, la aplicación de quitosano en tejidos de microfibra de PA6 tratados con plasma produce una ligera disminución del grado de blanco.

Tabla 4.17. Grado de blanco CIE de tejidos de microfibra de PA6 antes y después del tratamiento con plasma, y tras la post-aplicación de quitosano.

Tratamiento	Grado de blanco CIE Ganz 85	
	PA6 no tratada	PA6 tratada
Plasma H₂O 10s+ QS	80,9	80,9
Plasma H₂O 40s+ QS	81,7	78,9
Plasma H₂O 120s+ QS	82,2	77,6
Plasma H₂O 300s+ QS	82,5	78,1
Plasma H₂O 900s+ QS	82,6	77,0
Plasma O₂ 10s+ QS	81,2	74,6
Plasma O₂ 40s+ QS	82,4	77,9
Plasma O₂ 120s+ QS	82,3	75,1
Plasma O₂ 300s+ QS	83,0	70,6
Plasma O₂ 900s+ QS	82,4	62,0

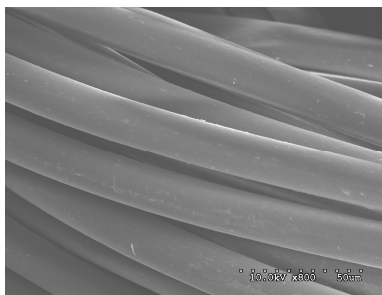
Se observa que, cuanto más largo ha sido el tratamiento con plasma de H₂O, tras la aplicación de quitosano mayor es la disminución en el grado de blanco. Dicho efecto se acentúa en los tejidos de PA6 tratados con plasma de O₂, que tras la aplicación de quitosano muestran una reducción importante en el grado de blanco, que es tanto mayor cuanto más largo ha sido el tiempo de tratamiento con plasma.

4.2.1.3. Alteraciones topográficas producidas por el plasma en poliamida 6

En la medida del ángulo de contacto (4.2.1.1) se utilizó vara de PA6, mientras que en los estudios de grado de blanco (4.2.1.2) y de tintura (4.2.1.4) se utilizó tejido de microfibra de PA6. Por ello se han observado los efectos del plasma en ambos materiales mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

Tejido de microfibra

La *figura 4.40* muestra la uniformidad y regularidad superficial de las microfibras de tejido de PA6 no tratado (de 20 μm de diámetro), observándose en las ampliaciones (b) y (c) que la superficie es lisa y no presenta irregularidades destacables, como corresponde a una fibra química.



(a)

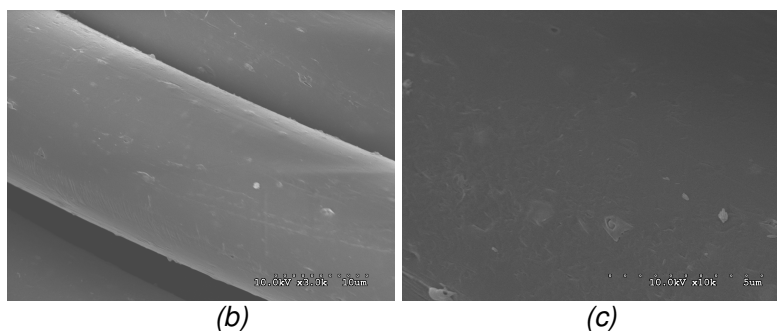


Fig. 4.40. Microfotografías de tejido de microfibra de PA6 no tratado (a) conjunto de fibras a 800 aumentos, (b) fibra a 3000 aumentos y (c) superficie de la fibra a 10000 aumentos.

La observación mediante SEM de los tejidos de microfibra de PA6 tras tratamientos con plasma de vapor de agua durante 10 s o 120 s, a 800 y 3000 aumentos no revela diferencias con respecto a los tejidos no tratados. En cambio, a mayores aumentos (*fig. 4.41 a y b*) se observa un incipiente incremento de la rugosidad superficial.

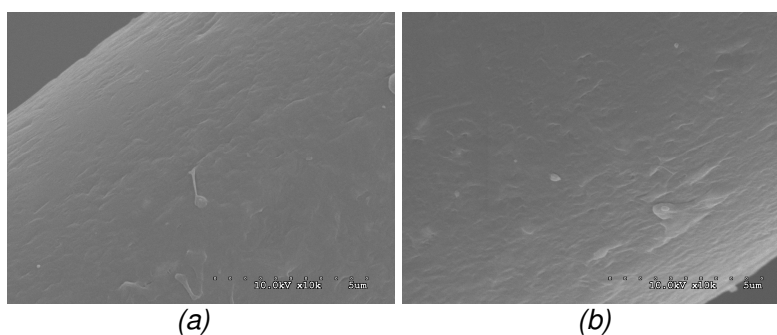


Fig. 4.41. Microfotografías de tejido de microfibra de PA6 tratado con plasma de vapor de agua (a) durante 10 s y (b) 120s a 10000 aumentos.

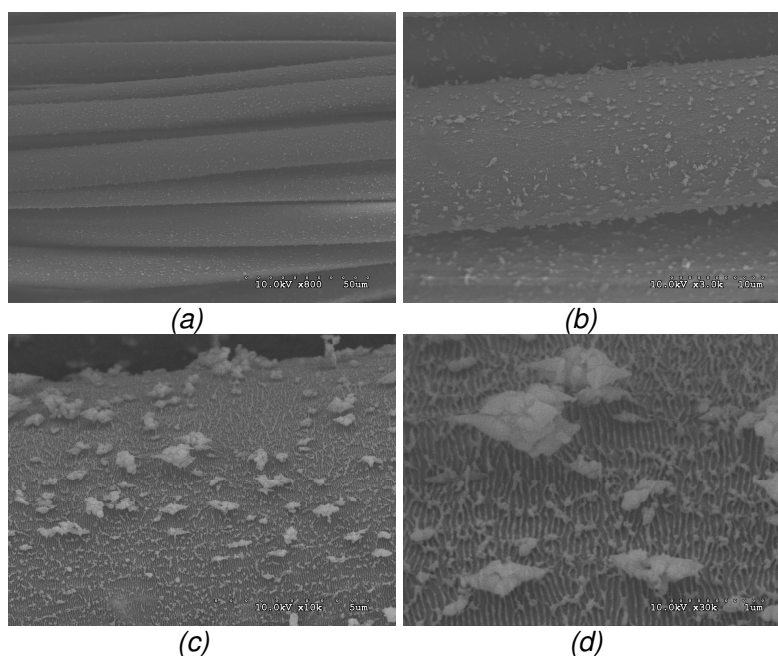


Fig. 4.46. Microfotografías de tejido de microfibra de PA6 tratado con plasma de oxígeno durante 900 s a (a) 800 aumentos, (b) 3000 aumentos, (c) 10000 aumentos y (d) 30000 aumentos.

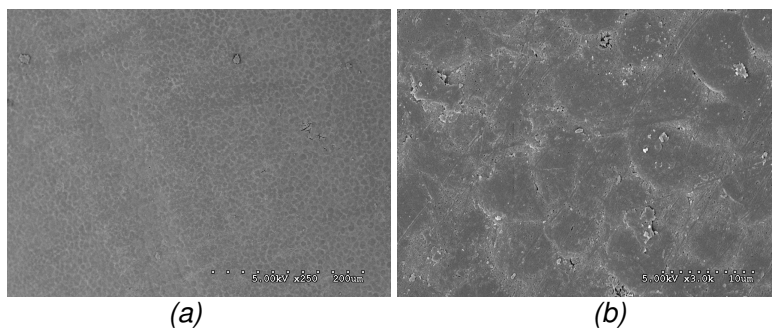
El patrón de eliminación de material observado llama la atención, puesto que de acuerdo con el modelo estructural de Prevorsek citado en la Introducción de este trabajo, y se podrían esperar patrones de ablación a lo largo del eje de la fibra. Aunque no tenemos una explicación clara a dicho efecto, hay que tener en cuenta que la estructura de la capa exterior de la fibra no es la misma que en el interior, ya que un polímero extruído por fusión se solidifica de fuera hacia dentro, lo que podría justificar las discrepancias con los modelos existentes

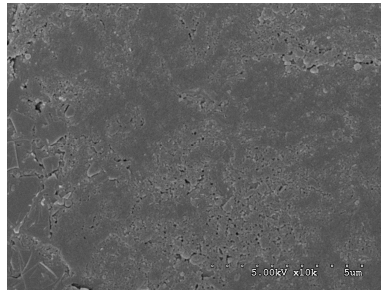
de estructura de polímeros (modelo de Prevorsek, modelo de la micela con flecos, etc.).

Vara

Para profundizar más en los patrones de ablación del plasma, se investigaron también los efectos del plasma en la superficie de vara de PA6, puesto que dado que se trata de una fibra no estirada, en principio se podría esperar diferente disposición de las zonas amorfas y cristalinas y por tanto, distintos patrones de eliminación de material.

En la *fig. 4.47 (a) y (b)* se observan zonas más claras en la superficie de la vara de PA6 no tratada, que dibujan polígonos irregulares en toda la superficie. Aunque la información que proporcionan los electrones secundarios con que se ha trabajado es fundamentalmente topográfica, al trabajar con muestras planas (en el rango de observación) a bajo voltaje de aceleración de los electrones, puede permitir pensar que las diferencias de contraste se deban a diferencias en la estructura de la superficie, como diferente estructura cristalográfica.

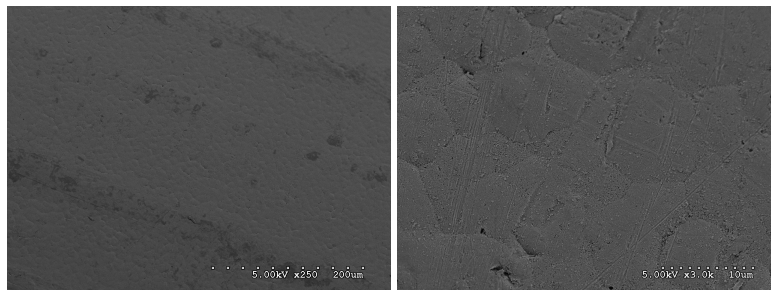




(c)

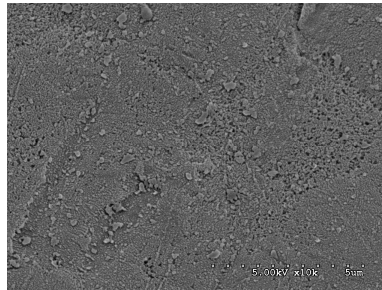
Fig. 4.47. Vara de PA6 no tratada a (a) 250 aumentos, (b) 3000 aumentos y (c) a 10000 aumentos.

Tratamientos de 120 s con plasma de vapor de agua revelan (fig. 4.48) la formación de microcráteres, preferentemente en las zonas “más claras” de la PA6 no tratada, generando formas poligonales. Por tanto, al igual que en el caso del tejido de microfibra, podemos pensar que nos hallamos ante patrones de ablación concretos por parte del plasma sobre las superficies poliméricas.



(a)

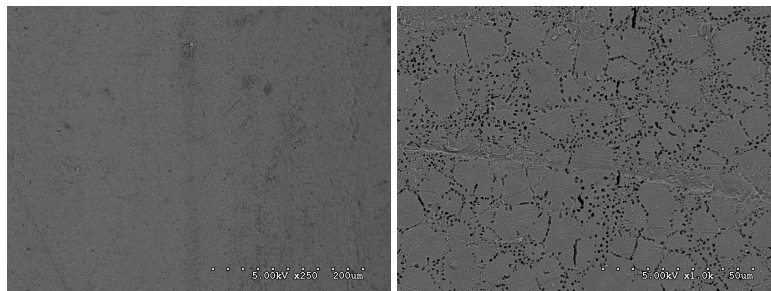
(b)



(c)

Fig. 4.48. Vara de PA6 tratada con plasma de vapor de agua durante 120 s a (a) 250 aumentos, (b) 3000 aumentos y (c) a 10000 aumentos.

La figura siguiente (fig. 4.49) muestra de forma evidente los cráteres formados a consecuencia del plasma, aparentemente profundos y de 1 μm de diámetro promedio dispuestos formando estructuras poligonales.



(a)

(b)

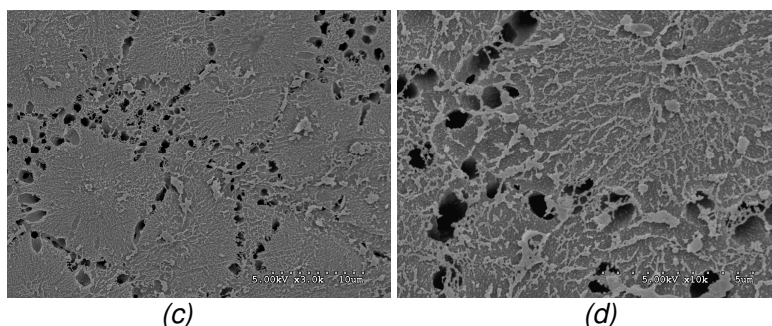
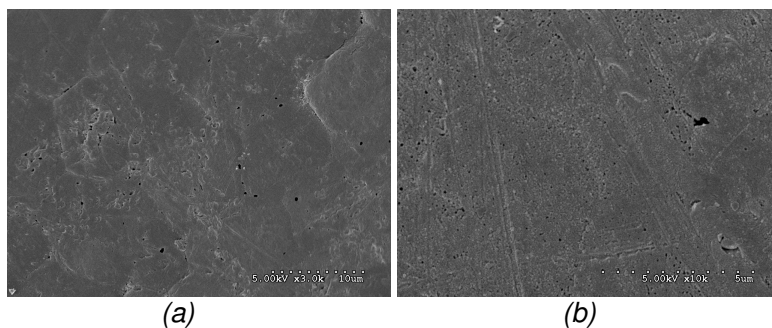


Fig. 4.49. Vara de PA6 tratada con plasma de vapor de agua durante 900 s a (a) 250 aumentos, (b) 1000 aumentos, (c) a 3000 aumentos y (d) a 10000 aumentos.

Parece que la diferencia entre una fibra orientada (tejido de microfibra) y otra no orientada (vara) se traduce en la presencia de microcráteres, que podríamos creer que aparecen en zonas de muy baja o nula orientación.

Los tratamientos con plasma de aire durante 120 s (*fig. 4.50 a y b*) son menos agresivos que los de plasma de vapor de agua ya descritos, puesto que se observa la incipiente eliminación de material en la superficie, siguiendo los mismos patrones que en el caso anterior, aunque con microcráteres de inferior tamaño y en menor número.



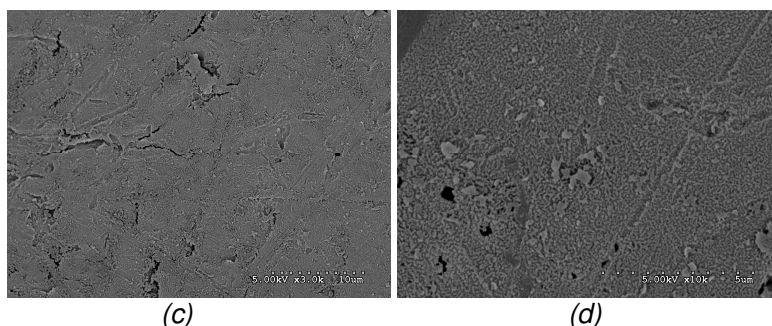
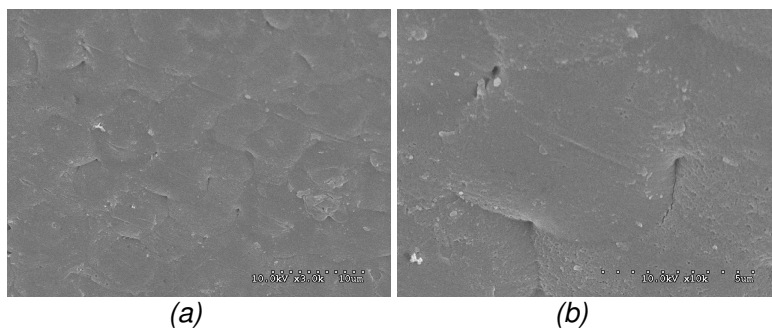
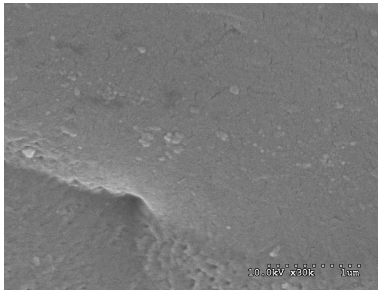


Fig. 4.50. Vara de PA6 tratada con plasma de aire durante 120s a (a) 3000 aumentos, (b) 10000 aumentos y tratada durante 900 s a (c) 3000 aumentos y (d) 10000 aumentos.

Los tratamientos de plasma de aire a tiempos largos (fig. 4.50 c y d) producen un importante incremento de la rugosidad superficial, aunque los microcráteres generados son, en general, de menores dimensiones que los observados en plasma de agua.

Los tratamientos con plasma de nitrógeno producen alteraciones en la morfología superficial de la vara de PA6 siguiendo patrones de ataque similares que los otros gases, ya a partir de tiempos de tratamiento muy cortos (10 s), como se muestra en la figura 4.51.

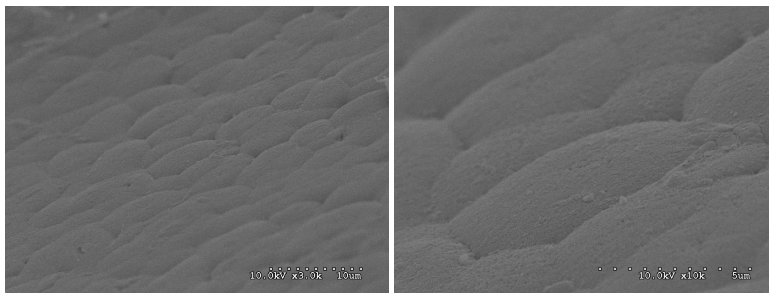




(c)

Fig. 4.51. Vara de PA6 tratada con plasma de nitrógeno durante 10 s a (a) 3000 aumentos, (b) 10000 aumentos y (c) 30000 aumentos.

Idénticos patrones de ablación aunque mayor profundidad se aprecian en las siguientes microfotografías tomadas tras 40 s de tratamiento con plasma (fig. 4.52). En ellas se observa además un segundo efecto, que origina microrugosidad uniformemente repartida en toda la superficie estudiada.



(a)

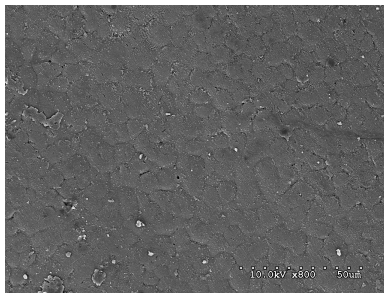
(b)



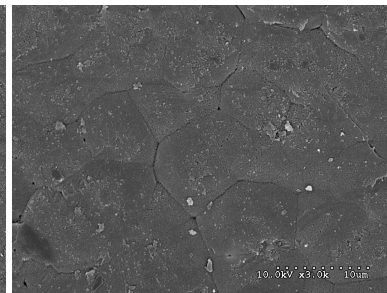
(c)

Fig. 4.52. Vara de PA6 tratada con plasma de nitrógeno durante 40 s a (a) 3000 aumentos, (b) 10000 aumentos y (c) 30000 aumentos.

Tiempos de tratamiento más largos (900 s) (*fig. 4.53*) no hacen sino intensificar los efectos de la ablación en la superficie, siendo claramente visible ya a 800 aumentos (*fig. 4.53 a*) y mostrando la posible agresividad del tratamiento a tiempos largos (*fig. 4.53 b, c y d*).



(a)



(b)

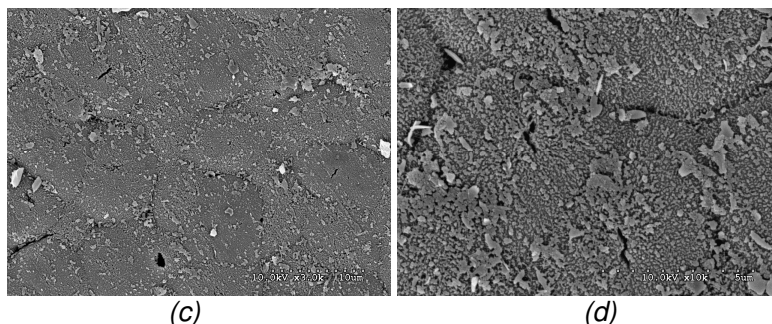


Fig. 4.53. Vara de PA6 tratada con plasma de nitrógeno durante 900 s a (a) 800 aumentos, (b) 3000 aumentos, (c) 3000 aumentos y (d) 10000 aumentos.

Llama la atención el efecto de ablación observado en la vara de PA6 tratada con plasma de N_2 , puesto que se suele considerar que el plasma de N_2 no tiene efectos en este sentido. Quizás se podría atribuir tal efecto bien a la presencia de pequeñas trazas de aire en la cámara de reacción o bien a la presencia de H_2O adsorbida en la superficie de la PA6 (el plasma de H_2O produce eliminación de material – *figs. 4.48 y 4.49*).

4.2.1.4. Confirmación del efecto superficial del plasma en la poliamida 6

En general se considera que el plasma es un tratamiento superficial. Sin embargo, en el presente apartado queremos confirmar tal punto, mediante el estudio de la microestructura del polímero, antes y después del tratamiento con plasma de H_2O .

Para ello se ha llevado a cabo el análisis de las muestras de tejido de microfibras y de vara de PA6 mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC).

Tejido de microfibras

En la *figura 4.54* se muestran los termogramas normalizados del tejido de microfibras de PA6 no tratado y tratado con plasma de H_2O (durante 120 s, 900 s o 1800 s), en que se distinguen dos picos; uno atribuible a la presencia de agua en la fibra y otro correspondiente a la fusión del polímero. La temperatura de ambos procesos es aproximadamente la misma independientemente de que la muestra haya sido sometida o no a tratamiento con plasma (*tabla 4.18*).

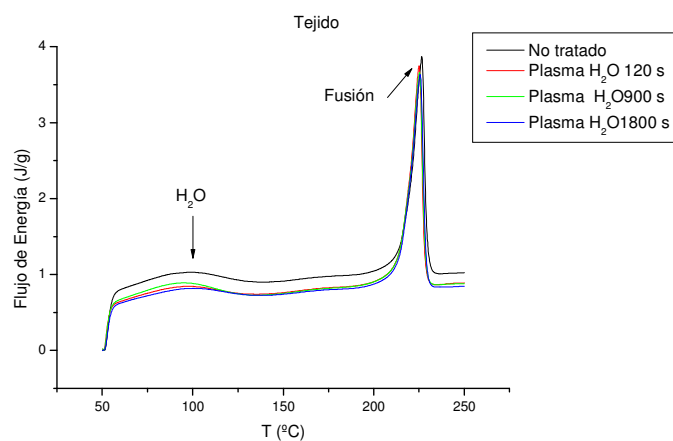


Figura 4.54. Termogramas de tejido de microfibras de PA6 no tratado y tratado con plasma de H_2O a distintos tiempos.

Sin embargo, sí se observan ligeros cambios en la entalpía de los tejidos, lo que está directamente relacionado con la cristalinidad de las muestras.

Tabla 4.18. Temperatura de las distintas transiciones observadas mediante calorimetría diferencial y entalpía de los tejidos no tratados y tratados con plasma de H₂O.

Muestra	T_{pico H₂O} (°C)	T_{fusión} (°C)	ΔH (J/g)
No tratado	97,60	226,38	109,46
Plasma 120 s	94,93	224,87	103,51
Plasma 900 s	93,63	225,16	102,67
Plasma 1800 s	98,20	225,45	106,56

Como es admisible que un tratamiento breve con plasma (120s) puede provocar un incremento localizado de temperatura en la superficie, ello puede inducir que en estas zonas más externas de la fibra, por incremento de la agitación intercadenas de la PA6, se produzca una variación de la relación orden/desorden en la superficie, con posible incremento de zonas amorfas a expensas de zonas de orden intermedio o cristalinas.

Ello podría favorecer la penetración del colorante en los primeros nanómetros de la fibra. El hecho de que las velocidades iniciales medias de tintura aumenten, indicaría que se está potenciando la etapa de adsorción del colorante, precisamente sobre la superficie de la fibra, lo que sería una confirmación de la hipótesis anterior a través de los ensayos de tintura.

Vara

La vara de PA6 (*fig. 4.55*) presenta un único pico, correspondiente a la fusión del polímero. Como puede apreciarse en la *tabla 4.19* la temperatura de fusión de la vara es ligeramente inferior a la del tejido de microfibra. La ausencia de agua en la vara con respecto al tejido es atribuible a que en la microfibra la superficie específica es muchísimo mayor, y que la estructura de la fibra textil obtenida a través del estiraje es la que confiere todas sus propiedades estructurales. La estructura macromolecular de una vara de PA6 no estirada es muy distinta de una microfibra, como puede apreciarse por los resultados obtenidos mediante calorimetría.

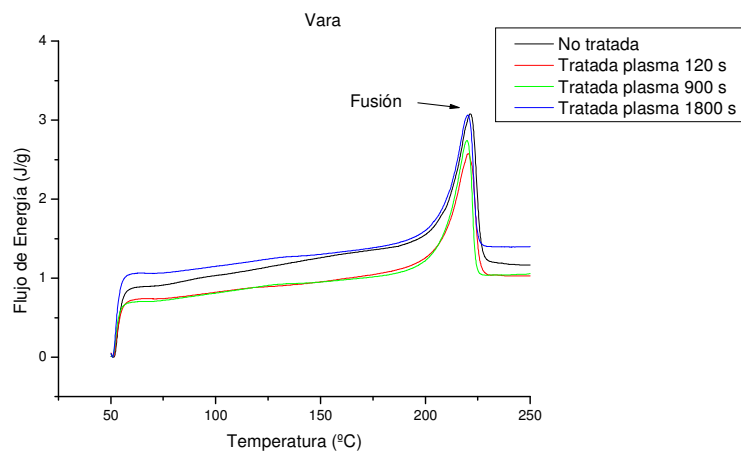


Figura 4.55. Termogramas de vara de PA6 no tratada y tratada con plasma de H₂O.

En este caso tampoco se observan variaciones en la temperatura de fusión, y sin embargo la variación de entalpía

es más acusada, y patente al cabo de solamente 120 s de tratamiento con plasma.

Tabla 4.19. Temperatura de fusión y entalpía de vara de PA6 no tratada y tratada con plasma de H₂O.

Muestra	T _{fusión} (°C)	ΔH (J/g)
No tratado	221,00	126,88
Plasma 120 s	220,33	98,31
Plasma 900 s	219,70	95,72
Plasma 1800 s	220,13	97,91

Como se refleja en la *tabla 4.19*, el tratamiento con plasma en vara de PA6 produce mayores diferencias de entalpía que en el caso del tejido de microfibras (*tabla 4.18*). La acción del plasma y la temperatura generada durante el mismo pueden dar lugar a mayores variaciones estructurales en el caso de materiales con estructura macromolecular carente de orientación preferente, como es el caso de la vara de poliamida 6 en comparación con la microfibras de poliamida.

Estos resultados (*Fig. 4.56*) parecen indicar que la acción del plasma sobre la superficie de la poliamida altera la cristalinidad de la capa superficial a tiempos cortos para mantenerse prácticamente invariable con el incremento del tiempo de tratamiento.

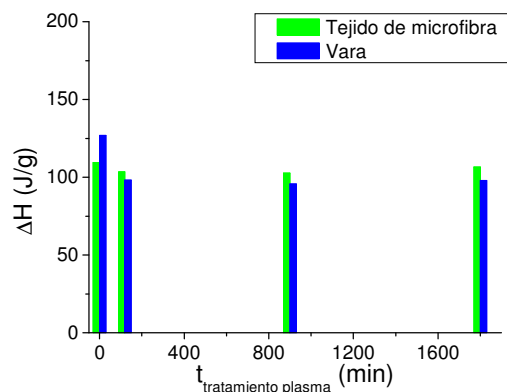


Fig. 4.56. Evolución de la entalpía de muestras de PA6 no tratadas y tratadas con plasma de H_2O .

4.2.1.5. Estudio de tintura de tejidos de poliamida 6 tratados con plasma

Estudios previos (Vílchez 2001) relativos al comportamiento de tintura de tejidos de lana tratados con plasma revelaron que el plasma produce un incremento en la velocidad inicial de tintura (con el colorante Acid Red 27).

Tal como se ha reflejado en la introducción, no abundan los estudios de tintura de poliamida 6 tratada con plasma, y por ello, tomando el mismo colorante ya estudiado en lana, se ha querido analizar si la alta afinidad de los colorantes ácidos por la PA6 puede verse afectada por los cambios superficiales generados por el plasma.

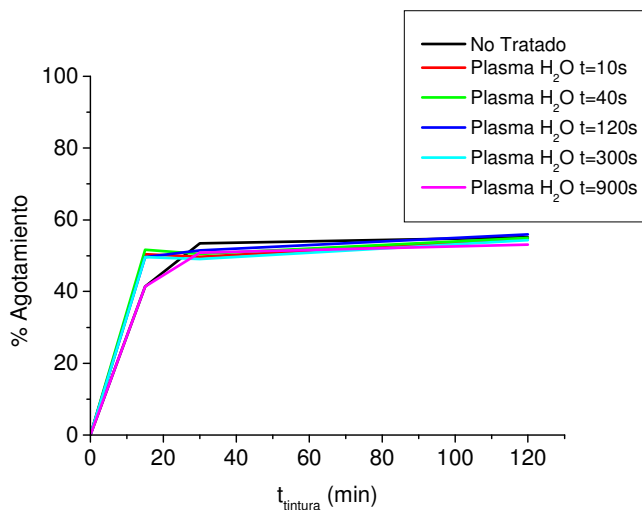
Por otra parte, las dificultades en la tintura de microfibras derivadas del aumento de superficie específica, requiere la

utilización de elevadas concentraciones de colorante para obtener intensidades de tintura medias y altas, (lo que conlleva nuevos problemas de selección de moléculas de colorante con solideces adecuadas, y rediseño de procesos de tintura y acabado para obtener especificaciones finales adecuadas), podrían reducirse con el tratamiento de plasma, lo cual sería de gran interés para la industria y podría abrir una nueva aplicación a las tecnologías del plasma.

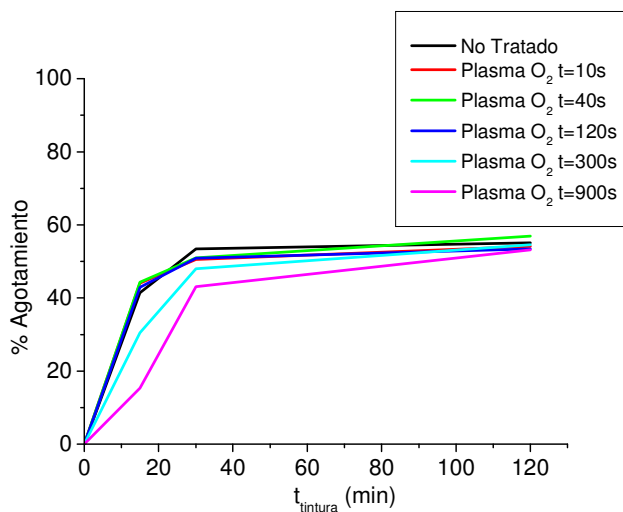
A continuación se presentan las tinturas de tejidos de microfibra de PA6 tratados a distintos tiempos con plasma de vapor de agua o de oxígeno. Posteriormente se presenta el estudio tintóreo de los tejidos de microfibra de PA6 tratados con plasma y post-tratados con quitosano.

Influencia del tipo de gas y del tiempo de tratamiento con plasma

En la *figura 4.57* se refleja el porcentaje de agotamiento de los baños de tintura (Acid Red 27 al 1,6% spf) de tejidos de microfibra de PA6 tratados con plasma a distintos tiempos y utilizando como gases generadores del plasma, vapor de agua u oxígeno.



(a)



(b)

Fig. 4.57. Porcentaje de agotamiento del colorante en el baño de tinte de tejidos de microfibra de PA6 tratados con plasma de vapor de agua (a) o de oxígeno (b) en función del tiempo de tinte.* El % de agotamiento obtenido en las muestras tratadas 900s con

plasma de O_2 sólo se puede considerar como orientativo, puesto que no se han teñido correctamente por estar “tostados” (Fig. 4.41).

El porcentaje de agotamiento de los baños al final de la tintura (120 min) es bajo, tanto para el tejido no tratado como para los tejidos tratados con plasma, con valores comprendidos entre 53-57% y prácticamente independiente del gas de plasma o del tiempo de tratamiento.

El agotamiento del baño residual no es proporcional al tiempo de tratamiento con plasma, sino que tiene su máximo a 40 o a 120 s (según tiempo de tintura), siendo de todos modos muy similar para todos los tiempos de tratamiento con plasma de H_2O . Con plasma de oxígeno se observa también que el agotamiento del baño residual no es proporcional al tiempo de tratamiento con plasma, sino que aumenta hasta los 120 s de tratamiento. A partir de este tiempo se produce un descenso del porcentaje de agotamiento quizás a consecuencia de la degradación del tejido por el excesivo tiempo de tratamiento con plasma de oxígeno, que podríamos suponer que produce reticulación de las cadenas poliméricas en la superficie dificultando el paso de colorante al interior de la fibra.

Tabla 4.20. Valor de K/S_{corr} a tres tiempos de tintura, de tejidos de microfibra de PA6 sometidos a distintos tratamientos con plasma.

Muestra	K/S_{corr}		
	15 min	30 min	120 min
No tratado	13,73	15,80	15,32
Plasma H₂O 10 s	14,17	15,46	15,46
Plasma H₂O 40 s	14,64	15,41	15,20
Plasma H₂O 120 s	14,40	15,57	15,25
Plasma H₂O 300 s	14,40	15,41	15,25
Plasma H₂O 900 s	14,50	15,46	15,35
Plasma O₂ 10 s	16,02	16,68	16,31
Plasma O₂ 40 s	16,26	16,62	16,37
Plasma O₂ 120 s	15,68	16,93	16,50
Plasma O₂ 300 s	15,96	16,87	16,68
Plasma O₂ 900 s	15,14*	16,08	16,37*

* El K/S_{corr} obtenido en las muestras tratadas 900s con plasma de O₂ sólo se puede considerar como orientativo, puesto que estas muestras estaban “tostadas”, por lo que no se ha teñido de forma habitual.

En la *tabla 4.20* se observa que al cabo de 30 minutos de tintura se obtiene la intensidad máxima con este colorante, tanto en PA6 no tratada como tratada con plasma. También cabe remarcar que no se observan diferencias destacables en la cinética de tintura entre los tejidos tratados con plasma a distintos tiempos.

El tipo de gas tiene mayor incidencia que el tiempo de tratamiento con plasma, puesto que el plasma de O₂ produce, en todos los casos, tejidos con K/S más elevado que los de H₂O. Sin embargo, no se observa ningún incremento de la

intensidad de la tintura proporcional al tiempo de tratamiento con plasma.

Durante la etapa cinética de tintura, es decir, a tiempos cortos de 15 min, la sensibilidad para detectar cambios es mayor (*fig. 4.58*). La intensidad máxima de tintura se alcanza a los 30 minutos, y a los 120 minutos de tintura esta intensidad disminuye, lo que hace pensar que el tratamiento con plasma puede aumentar la velocidad inicial de tintura.

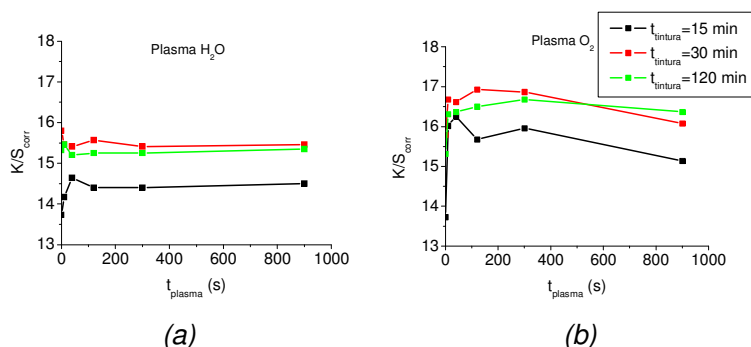


Fig. 4.58. Valores de K/S_{corr} de los tejidos teñidos, a diferentes tiempos de tintura, en función del tiempo de tratamiento con plasma (a) de H_2O y (b) de O_2 .

De la *figura 4.58* se deduce que no hay una relación directa entre el tiempo de tratamiento con plasma y la intensidad de tintura del tejido, sino que muestra su máxima intensidad a un tiempo de tratamiento de plasma (con cualquiera de los dos gases estudiados) de 120 s y tras 30 minutos de tintura.

En el inicio de la tintura es donde se aprecian más diferencias entre muestras y, por ello a continuación se presentan las velocidades de agotamiento y de tintura.

En la *tabla 4.21* se puede comprobar que el tratamiento con plasma con cualquiera de los dos gases estudiados (pero de forma más acusada con el O_2) y sin importar el tiempo de tratamiento produce un incremento de la velocidad de tintura con respecto a la poliamida 6 no tratada, como se apuntaba en el apartado 4.2.1.4. en vista de los resultados de DSC.

Tabla 4.21. Velocidad inicial de agotamiento del baño de tintura y de tintura, en función del gas y del tiempo de tratamiento con plasma.

Muestra	$V_{\text{agotamiento}}$ (%/min)	$V_{\text{inicial tintura}}$ ((K/S)/min)
No tratado	2,76	0,91
Plasma H_2O 10 s	3,36	0,94
Plasma H_2O 40 s	3,44	0,98
Plasma H_2O 120 s	3,31	0,96
Plasma H_2O 300 s	3,31	0,96
Plasma H_2O 900 s	2,76	0,97
Plasma O_2 10 s	2,94	1,07
Plasma O_2 40 s	2,94	1,07
Plasma O_2 120 s	2,86	1,04
Plasma O_2 300 s	2,02	1,05
Plasma O_2 900 s	1,02	1,01

En la etapa cinética de la tintura, parece que el plasma de H_2O podría favorecer la adsorción del colorante en la superficie (velocidades de agotamiento más altas), mientras que el de O_2 podría favorecer la difusión del colorante hacia el interior de la fibra (velocidad inicial de tintura más alta).

Envejecimiento y posibilidad de recuperación de las propiedades tintóreas

Mediante el estudio del ángulo de contacto (4.2.1.1) se constató la disminución en la hidrofília (envejecimiento) de los tejidos tratados con plasma con el tiempo transcurrido tras el tratamiento, así como la posibilidad de recuperar las propiedades de mojado, mejoradas por inmersión en agua.

Desde el punto de vista industrial, podría ser interesante tratar tejidos de PA6, poderlos almacenar y por simple inmersión en agua, recuperar las propiedades mejoradas obtenidas con el plasma.

Por ello se estudió la tintura de tejido de microfibra de poliamida 6 tratado 120 s con plasma de H₂O y almacenado durante 79 días y se comparó con la tintura de un tejido envejecido en las mismas condiciones y sumergido en agua durante las 6 h previas a la tintura.

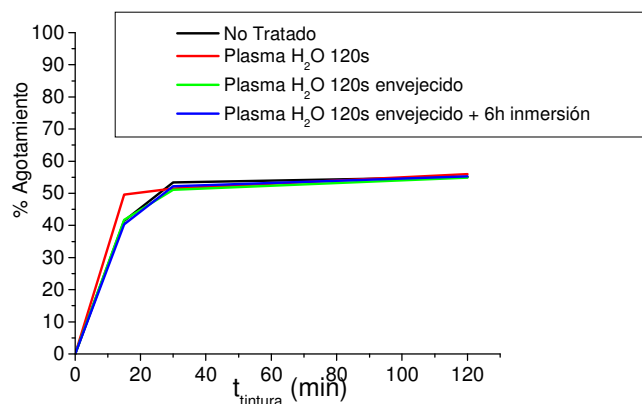


Fig. 4.59. Porcentaje de agotamiento del colorante en el baño de tintura en tejidos de microfibras de PA6: no tratados, tratados con plasma, envejecidos y envejecidos + inmersión en agua.

En la figura 4.59 se aprecia que el tiempo de almacenamiento elimina las propiedades que confiere el tratamiento con plasma al tejido, ya que el tejido envejecido 79 días muestra una velocidad inicial de tintura (tabla 4.23) inferior al tejido recién tratado con plasma. Esta velocidad es muy similar a la del tejido que no ha sido tratado.

Contrariamente a lo esperado, el tejido tratado con plasma, envejecido y sumergido 6 h en agua destilada, presenta cinética de tintura paralela a la del tejido no tratado. Ello indica que el incremento en la velocidad de tintura producido por el plasma no se debe únicamente a los grupos hidrófilos generados en la superficie y capaces de reorientarse por inmersión en agua.

Tabla 4.22. Valores de K/S_{corr} a tres tiempos de tintura, de tejidos de PA6 no tratados, tratados con plasma, envejecidos y envejecidos + inmersión en agua.

Muestra	K/S_{corr}		
	15 min	30 min	120 min
No tratado	13,73	15,80	15,32
Plasma H₂O 120 s	14,40	15,57	15,25
Plasma H₂O 120 s envejecida	14,74	15,25	15,40
Plasma H₂O 120 s envejecida + 6h inmersión	14,49	15,57	15,35

El análisis de la intensidad de tintura de las muestras (*tabla 4.22*) no revela diferencias significativas entre los distintos tratamientos. El tejido tratado con plasma de H₂O no presentaba demasiadas diferencias con respecto a la no tratada, por lo que es lógico que no haya diferencias respecto a la envejecida y a la envejecida + inmersión.

Aun así, todas las muestras tratadas con plasma, aunque estén envejecidas, presentan velocidad de tintura algo más elevada que la no tratada (*tabla 4.23*). Sin embargo, la velocidad de agotamiento es baja para todas las muestras excepto para la recién tratada con plasma.

Tabla 4.23. Velocidad de tintura de los tejidos de PA6 no tratados, tratados con plasma, envejecidos y tratados por inmersión en agua.

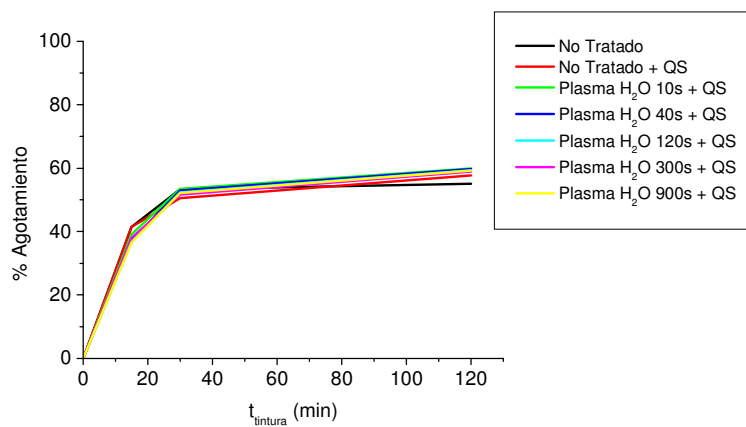
Muestra	V_{agotamiento} (%/min)	V_{inicial tintura} ((K/S)/min)
No tratado	2,76	0,91
Plasma H₂O 120 s	3,31	0,96
Plasma H₂O 120 s envejecida	2,78	0,98
Plasma H₂O 120 s envejecida + 6h inmersión	2,69	0,97

Efecto de la post-aplicación de quitosano

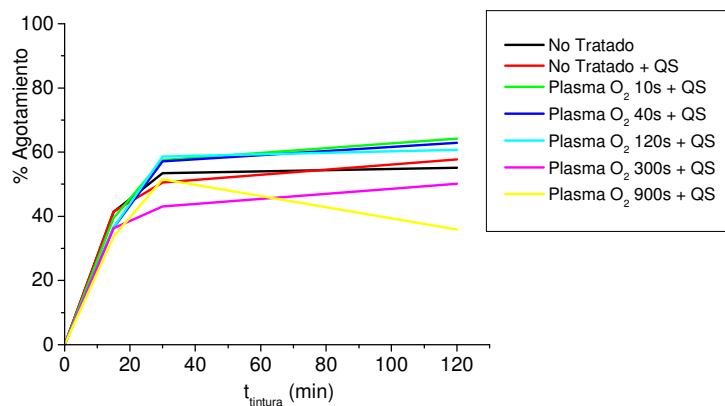
Estudios previos (Pascual 2001, Vílchez 2001) de tintura de lana tratada con quitosano mostraron que la concentración de quitosano produce un efecto positivo en la velocidad de tintura.

A continuación se estudian los efectos de la post-aplicación de quitosano en tejidos de poliamida 6 no tratada y tratada con plasma, en su posterior tintura como un posible método de evaluación de las interacciones que se establecen entre la fibra y el biopolímero.

Como se ha comprobado mediante ángulo de contacto (apartado 4.2.1.1) el tratamiento con plasma incrementa la deposición de quitosano en la superficie de la poliamida.



(a)



(b)

Fig. 4.60. Porcentaje de agotamiento del baño de tinte de los tejidos tratados a distintos tiempos con plasma de H_2O (a) o de O_2 (b) y post-tratados con quitosano (1,25 g/l), en función del tiempo de tinte.

La *figura 4.60 a* refleja que la post-aplicación de quitosano en muestras tratadas con plasma de H_2O tiende a uniformizar su comportamiento tintóreo. La aplicación del quitosano en los tejidos tratados con plasma de H_2O produce únicamente un muy ligero incremento del agotamiento con respecto a los tejidos no tratados.

En cambio (*fig. 4.60 b*) los tejidos tratados con plasma de O_2 y post-tratados con quitosano revelan algunas diferencias de comportamiento. Las muestras tratadas entre 10 y 120 s con plasma de O_2 producen un incremento en el agotamiento del baño con respecto a las muestras no tratadas o tratadas únicamente con quitosano. Por otra parte, los tejidos tratados 300 y 900 s con plasma de O_2 producen agotamientos más bajos, lo que se puede atribuir a la degradación de las muestras (discutida en apartados precedentes) por acción del plasma que impediría la absorción de colorante.

Tabla 4.24. Valores de K/S_{corr} de los tejidos de microfibra de PA6 sometidos a los distintos tratamientos con plasma y post-tratados con quitosano (1,25 g/l), en función del tiempo de tintura.

Muestra	K/S_{corr}		
	15 min	30 min	120 min
No tratado	13,73	15,80	15,32
Plasma H₂O 10 s + QS	13,22	15,04	14,99
Plasma H₂O 40 s + QS	14,74	15,85	16,31
Plasma H₂O 120s + QS	14,45	16,14	16,68
Plasma H₂O 300s + QS	15,14	16,25	16,37
Plasma H₂O 900s + QS	15,20	16,50	16,93
Plasma O₂ 10 s + QS	14,49	15,74	16,02
Plasma O₂ 40 s + QS	14,40	15,85	16,81
Plasma O₂ 120 s + QS	13,30	14,35	15,14
Plasma O₂ 300s + QS	13,14	14,03	14,31
Plasma O₂ 900s + QS	13,38	12,83	14,64

El estudio de la intensidad de color de los tejidos (tabla 4.24) tratados con plasma en distintas condiciones y post-tratados con quitosano no revela grandes diferencias entre sí ni con los tratados únicamente con plasma y ya discutidos previamente (tabla 4.21).

A diferencia de los tejidos tratados únicamente con plasma, la post-aplicación de quitosano muestra mayor dependencia del tiempo de tratamiento con plasma, puesto que los tejidos presentan valores máximos de K/S a tiempos cortos (a 120 s en plasma de H₂O y a 40 s en plasma de O₂ a todos los tiempos de tintura) (fig. 4.61).

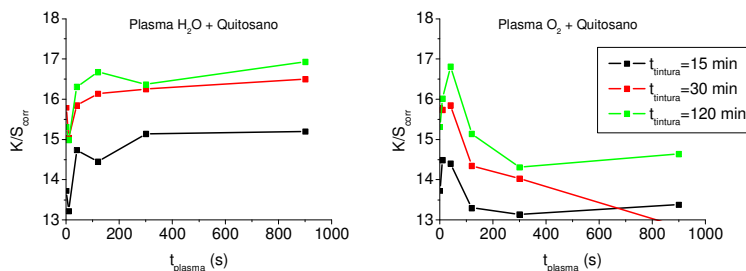


Fig. 4.61. Valores de K/S_{corr} de los tejidos tratados con plasma (a) de H₂O y (b) de O₂ y post-tratados con quitosano (1,25 g/l) en función del tiempo de tratamiento con plasma.

Ello se explica teniendo en cuenta que a tiempos más largos se observa (mediante SEM) un incremento de la rugosidad, y por tanto, de la superficie específica de los tejidos. Por tanto, es razonable suponer que a igual concentración de colorante, la intensidad de tintura tienda a reducirse, de forma paralela a lo que se observa habitualmente en la tintura de microfibras con respecto a la tintura de fibras de mayor diámetro.

En la *tabla 4.25* se puede comprobar que el tratamiento con plasma y la post-aplicación de quitosano prácticamente no produce variaciones en la velocidad de tintura con respecto a la poliamida 6 no tratada, excepto en muestras tratadas a tiempos largos con plasma de O₂ en que disminuye ligeramente la velocidad, posiblemente debido a la degradación del tejido.

Tabla 4.25. Velocidad inicial de agotamiento del baño de tintura y de tintura en tejidos post-tratados con quitosano en función del gas y del tiempo de tratamiento con plasma.

Muestra	V_{agotamiento} (%/min)	V_{ini tintura}
No Tratado	2,7	0,91
Plasma H₂O 10s + QS	2,6	0,87
Plasma H₂O 40s + QS	2,5	0,97
Plasma H₂O 120 s + QS	2,5	0,95
Plasma H₂O 300 s + QS	2,5	1,01
Plasma H₂O 900 s + QS	2,3	1,01
Plasma O₂ 10 s + QS	2,7	0,97
Plasma O₂ 40 s + QS	2,6	0,96
Plasma O₂ 120 s + QS	2,4	0,89
Plasma O₂ 300 s + QS	2,4	0,88
Plasma O₂ 900 s + QS	2,4*	0,88*

* Este valor solo se puede tomar como aproximado puesto que parte de la muestra estaba quemada por el excesivo tiempo de tratamiento de plasma y en estas partes, el tejido no se ha teñido.

En el presente apartado se ha comprobado que los tratamientos con plasma de distintos gases aumentan la hidrofília de la superficie de la PA6, siendo máximo este incremento en tratamientos con plasma de O₂.

Tras los tratamientos con plasma, las muestras de PA6 envejecen, mostrando cinéticas de incremento del ángulo de contacto diferentes en función del gas de plasma. El estudio de los grupos ácidos/básicos generados por el plasma en la superficie ha mostrado que en función del gas de plasma se genera más grupos de un carácter u otro, y que la

concentración de grupos básicos tiende a disminuir con el envejecimiento, mientras que los grupos ácidos se mantienen estables en la superficie.

Se investigó la posible recuperación de las propiedades de mojado obtenidas inicialmente mediante el plasma, por inmersión de las muestras en H₂O durante 6h, consiguiéndose una recuperación del 97% en PA6 tratada con plasma de H₂O. Sin embargo, ello no se vio reflejado en las propiedades tintóreas, de forma que el almacenamiento de un tejido tras el plasma, reduce la velocidad de tintura mejorada por el plasma, que no se recuperan por inmersión en H₂O.

El plasma no modifica el grado de blanco de los tejidos de microfibra de PA6, en ninguna de las condiciones estudiadas.

Aunque se ha mostrado que el tratamiento con plasma de H₂O incrementa la deposición de quitosano en la superficie de la PA6, la presencia del biopolímero en la superficie de la fibra no produce variaciones de consideración en la tintura de los tejidos.

Por otra parte, determinadas condiciones de plasma pueden llegar a producir microcráteres en la superficie de la PA6, siguiendo patrones de ablación determinados que se pueden atribuir a zonas de distinta estructura cristalina/amorfa.

El análisis térmico ha permitido confirmar los efectos esencialmente superficiales del plasma, aunque se han

registrado ligeras variaciones en la entalpía de las muestras de PA6 que atribuimos a redistribución de zonas amorfas/cristalinas en la superficie. Como se ha comprobado por tintura, dichas variaciones favorecen la adsorción del colorante en la superficie de la fibra, aumentando ligeramente la velocidad de agotamiento.

4.2.2. Post-descarga de plasma

Dado que las condiciones experimentales en que se han realizado los tratamientos de PA6 mediante post-descarga de plasma son análogas a las descritas para lana (4.1.1.2.), las características de la post-descarga (especies y densidad de las mismas) se pueden considerar igualmente válidas para la discusión que sigue.

4.2.2.1. Propiedades de mojado de poliamida 6 tratada en post-descarga de plasma

Se han estudiado los efectos de la post-descarga de distintos gases (N_2 , O_2 , $Ar-10\%O_2$ y Ar) sobre las propiedades de mojado de vara de PA6. En la *tabla 4.26* se relacionan los ángulos de contacto en el primer ciclo de histéresis de mojado en función del tiempo de tratamiento y del gas empleado para generar la descarga.

Tabla 4.26. Ángulos de contacto de avance (θ_{adv}) y de retroceso (θ_{rec}) e histéresis del ángulo de contacto ($\Delta\theta$) de PA6 no tratada y tratada con post-descarga de distintos gases.

Tratamiento	θ_{adv} (°)*	θ_{rec} (°)*	$\Delta\theta$ (°)
No tratada	71,4	15,6	55,8
N_2, 120 s	43,3	13,2	30,1
N_2, 300 s	43,2	11,9	31,3
O_2, 120 s	45,8	17,4	28,4
O_2, 300 s	35,5	0,0	35,5
$Ar-10\%O_2$, 120s	41,8	17,9	23,9
$Ar-10\%O_2$, 300s	35,8	15,4	20,4
Ar, 120 s	49,9	16,0	33,9
Ar, 300 s	46,2	12,2	34,0

* El estudio de la dispersión de ocho muestras de PA6 no tratada proporcionó un error asociado de $\theta_{adv} \pm 2,2^\circ$ y $\theta_{rec} \pm 2,4^\circ$ con un nivel de significación superior al 95%.

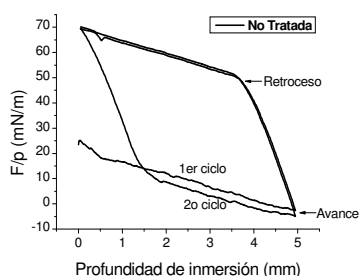
Todos los tratamientos de PA6 en post-descarga producen una disminución de al menos 22° en el ángulo de avance del primer ciclo, lo que es un indicativo claro de la efectividad del tratamiento.

Dos minutos de tratamiento en post-descarga, tanto de N_2 , O_2 o $Ar-10\%O_2$ producen un incremento similar de la hidrofília, mientras que el tratamiento con Ar es el que menos incrementa la hidrofília.

Además, se observa que 300 s de tratamiento con O_2 o $Ar-10\%O_2$ producen igual incremento de hidrofília con respecto a la PA6 no tratada, lo cual se explica fácilmente teniendo en cuenta que la densidad de átomos de oxígeno en ambas post-descargas es prácticamente igual (descrito en el apartado 4.1.2.1 siendo $[O]_{O_2}=2,39.10^{15}$ átomos. cm^{-3} y $[O]_{Ar-10\%O_2}=2,92.10^{15}$ átomos. cm^{-3}). El valor de 35° registrado en PA6 con tales tratamientos es muy similar al obtenido en fibras queratínicas sometidas a un tratamiento más largo, de 900 s en post-descarga de O_2 (apartado 4.1.2.2). El hecho de que se requieran tiempos más largos para obtener valores similares de ángulo de contacto en fibras queratínicas puede venir justificado por el hecho de que es necesario eliminar completamente la monocapa lipídica de las fibras queratínicas antes de poder funcionalizar la superficie proteica.

El incremento del tiempo de tratamiento en post-descarga de N_2 no produce variaciones en el ángulo de contacto, lo que contrasta con los resultados de fibras queratínicas. En cambio, la post-descarga de O_2 o $Ar-10\%O_2$ produce un aumento de la hidrofilia a medida que el tiempo de tratamiento aumenta, lo que indica el posible incremento de nuevos grupos funcionales en la superficie.

En la *tabla 4.26* se aprecia también una disminución de la histéresis del ángulo de contacto en todos los tratamientos en post-descarga con respecto a la PA6 no tratada. Ello puede ser indicativo de un incremento de la homogeneidad química de la superficie del polímero en cuestión por efecto de la post-descarga. Por otra parte, dentro de muestras tratadas en post-descarga de un mismo gas el incremento de la histéresis con el tiempo de tratamiento (como en el caso de O_2) puede ser indicativo de un incremento de la rugosidad superficial, como han indicado otros autores (Lee 2004).



(a)

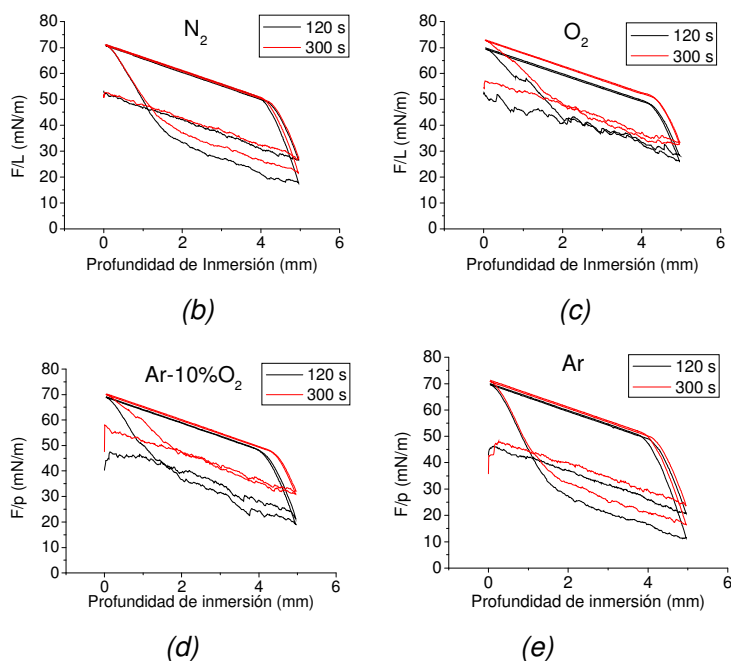


Figura 4.62. Ciclos de histéresis de tensión de adhesión (F/p) de PA6 no tratada (a) y tratada durante 120 o 300 s en post-descarga de nitrógeno (b), oxígeno (c), mezcla de argón con 10% de oxígeno (d) y argón puro (e).

La disminución en la tensión de adhesión entre el primer y segundo ciclo de mojado de la PA6 tratada con post-descarga de N_2 y Ar (fig. 4.62) indica la posible disolución de material hidrófilo débilmente unido a la superficie, en el líquido de mojado (agua) de modo análogo a lo que ocurría con la PA6 tratada con plasma de N_2 (descrito en 4.2.1.1). Por otra parte, prácticamente no se observan diferencias entre el primer y segundo ciclo de PA6 tratada en PD de O_2 y Ar-10% O_2 , lo que puede indicar que los grupos hidrófilos formados en la

superficie de la PA6 por acción de los átomos de O se encuentran enlazados covalentemente a la superficie.

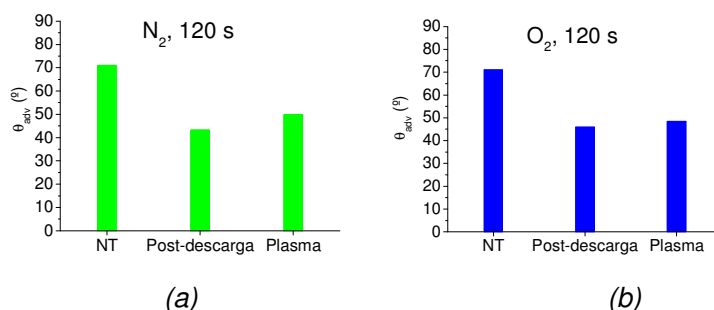
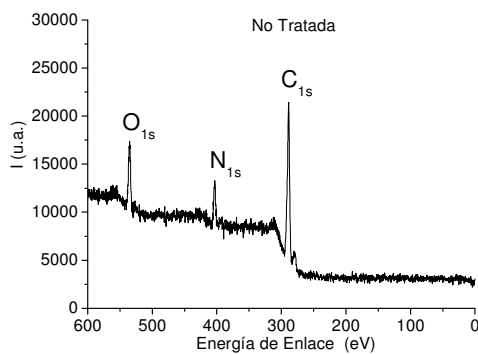


Figura 4.63. Comparación de la eficacia de los tratamientos de plasma (100W, 1mbar) o post-descarga (60W, 1l, 4Torr) de N_2 o O_2 durante 120 s en la modificación del ángulo de contacto.

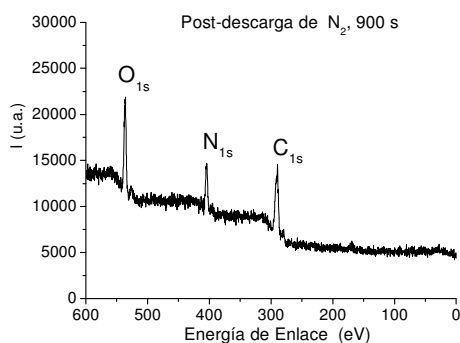
La figura 4.63 refleja la similar eficacia de los tratamientos con plasma directo o en post-descarga de plasma tanto de nitrógeno como de oxígeno en el incremento de la hidrofília de superficies de PA6. Es curioso, que tiempos de tratamiento iguales en plasma y en post-descarga produzcan superficies de hidrofília similar, mientras que en tejidos de lana habíamos comprobado que era necesario más tiempo en post-descarga para conseguir efectos similares. Quizás podríamos atribuir esta diferencia al hecho de que en PA6 el incremento de hidrofília se deba principalmente a la incorporación de grupos hidrófilos en la superficie, mientras que en lana se combine la funcionalización con la eliminación de la monocapa lipídica. El plasma tendría un efecto más intenso de eliminación (ablación) de material de la superficie mientras que en la post-descarga predominarían los efectos de funcionalización de la misma.

4.2.2.2. Estudio de la modificación química superficial de microfibras de PA6 mediante XPS

En la *figura 4.64* se presenta el espectro general de espectroscopia fotoelectrónica de rayos X (XPS) de varios tejidos de microfibra de PA6. A destacar el incremento relativo de intensidad del pico del oxígeno, sobre todo tras el tratamiento en post-descarga de O_2 (*fig. 4.64 c*).



(a)



(b)

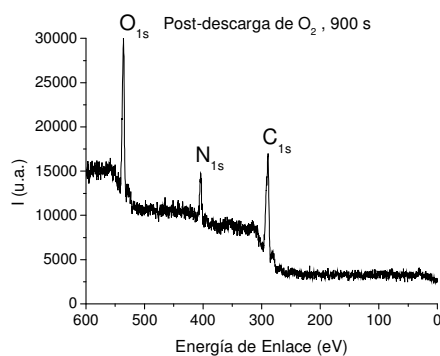


Figura 4.64. Espectros generales de XPS de tejidos de microfibras de PA6 (a) no tratados y tratados en post-descargas de (b) N_2 y (c) O_2 durante 900 s.

La composición elemental de la superficie de tejidos de microfibras de PA6 no tratados (tabla 4.27) está de acuerdo con la estructura química de la PA6, aunque se encuentra una pequeña diferencia en la relación atómica O/C (0,14) es menor a la esperada en base a la estructura química de la PA6 (0,17). Upadhyay y col. (Upadhyay 2004) encontraron resultados similares, atribuyendo dicha diferencia entre el valor calculado y el experimental a una posible contaminación de la superficie por hidrocarburos.

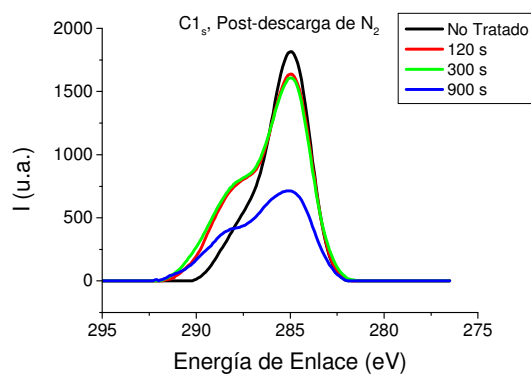
A destacar que el tratamiento en post-descarga de N_2 produce una reducción en la relación C/N (e incremento en el % de N) indicativo del incremento en la funcionalización de la superficie mediante grupos nitrogenados, y también un aumento en la relación O/C atribuible a las impurezas de O presentes en la post-descarga y ya discutidas previamente.

Por otra parte, el tratamiento en post-descarga de O_2 produce un incremento progresivo del % de O manteniendo prácticamente constante el de N.

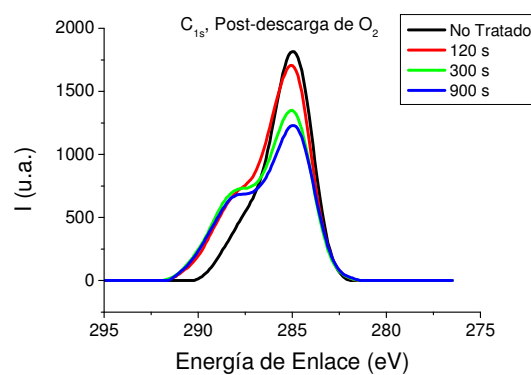
Tabla 4.27. Composición elemental de la superficie de tejidos de PA6 no tratados y tratados en post-descarga de N_2 y O_2 durante 120, 300 y 900 s.

Tratamiento	Composición atómica relativa (%)				
	C	O	N	C/N	O/C
No tratada	78,1	11,1	10,9	7,1	0,14
PD N_2, 120 s	67,4	17,3	15,3	4,4	0,26
PD N_2, 300 s	65,5	19,2	15,4	4,4	0,29
PD N_2, 900 s	64,8	19,0	16,3	4,0	0,29
PD O_2, 120 s	65,5	20,4	10,9	6,3	0,30
PD O_2, 300 s	64,1	23,3	12,7	5,0	0,36
PD O_2, 900 s	63,9	24,2	11,9	5,3	0,38

Como se puede observar en la *figura 4.65*, y al igual que ocurría en los tratamientos en post-descarga de tejidos de lana, los tratamientos en post-descarga de ambos gases producen cambios en la forma del pico correspondiente al C_{1s} , que se analizan en detalle, por deconvolución de los picos (ejemplo en *fig. 4.66*) en la *tabla 4.28*.



(a)



(b)

Fig. 4.65. Evolución del pico C_{1s} en función del tiempo de tratamiento en tejidos de microfibra de PA6 tratados en post-descarga de (a) N_2 y (b) O_2 .

En todos los casos, el tratamiento en post-descarga provoca una reducción de los grupos C-C o C-H y un incremento de los grupos C-O o C-N, C=O y COO^- , siendo especialmente significativo el incremento de los grupos carboxílicos, que quizás podríamos atribuir, además de a la funcionalización de la

superficie, a la rotura de enlaces amida en la superficie de la poliamida.

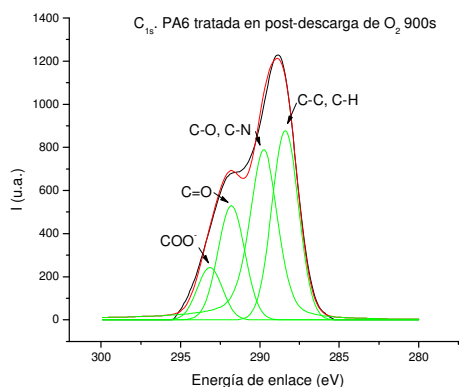


Fig. 4.66. Ejemplo de deconvolución del C_{1s} de PA6 tratada en post-descarga de O_2 durante 900 s.

Tabla 4.28. Intensidad relativa obtenida a partir de la deconvolución del C_{1s} de la PA6 tratada en post-descarga de N_2 y O_2 durante 120, 300 y 900 s.

	Composición química relativa (%)			
	285,00 eV	286,53 eV	288,21 eV	289,68 eV
	C-C, C-H	C-O, C-N	C=O	COO ⁻
No tratada	59,65	27,66	11,16	1,53
PD N_2, 120 s	38,05	33,75	18,15	10,06
PD N_2, 300 s	38,52	31,48	17,87	12,13
PD N_2, 900 s	39,25	27,66	22,22	10,87
PD O_2, 120 s	45,55	27,71	19,78	6,95
PD O_2, 300 s	33,13	30,57	24,70	11,59
PD O_2, 900 s	33,43	37,67	20,28	8,63

Comparando los efectos de la post-descarga en lana y PA6 (fig. 4.67) se observa que, curiosamente, los tratamientos con N_2 como gas generador de la descarga producen efectos paralelos (variación de los cocientes O/C y C/N) tanto en lana

como en poliamida 6, por lo que se podría pensar en la PA6 como modelo de la lana.

Sin embargo, cuando se trata de post-descargas de O_2 se acentúan las diferencias entre ambos materiales descartando tal hipótesis. Tales diferencias podrían ser debidas al hecho de que con la post-descarga de O_2 se vaya eliminando progresivamente la monocapa lipídica de la lana, cosa que no se da, evidentemente, en PA6.

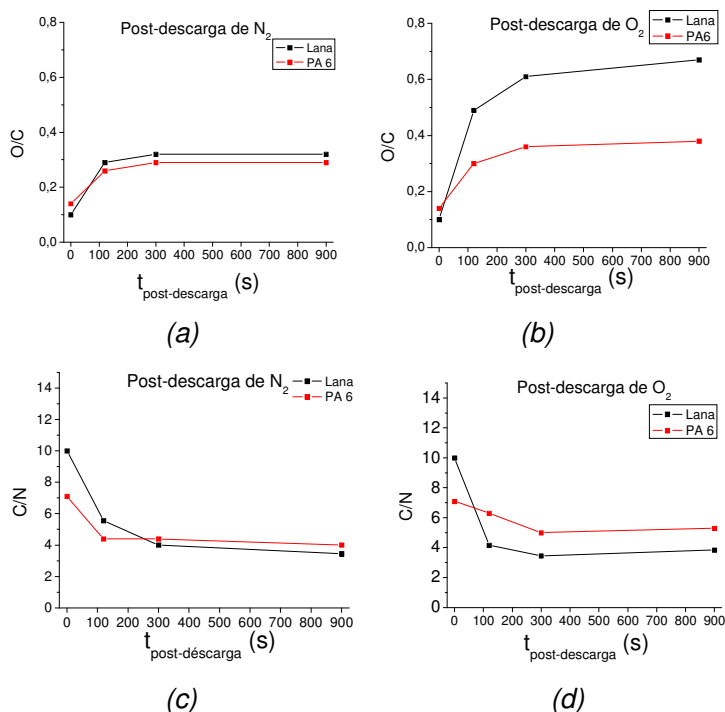


Fig. 4.67. Comparación lana – poliamida 6 tratadas en post-descarga en función del tiempo de tratamiento. Relación O/C (a y b) y C/N (c y d).

4.2.2.3. Alteraciones topográficas producidas por la post-descarga en PA6

La observación mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) de tejidos de microfibras de PA6 (*fig. 4.68*) tratados en post-descarga durante 900 s revela, como ya hemos constatado en tratamientos con plasma directo una mayor agresividad del tratamiento con oxígeno como gas generador del plasma.

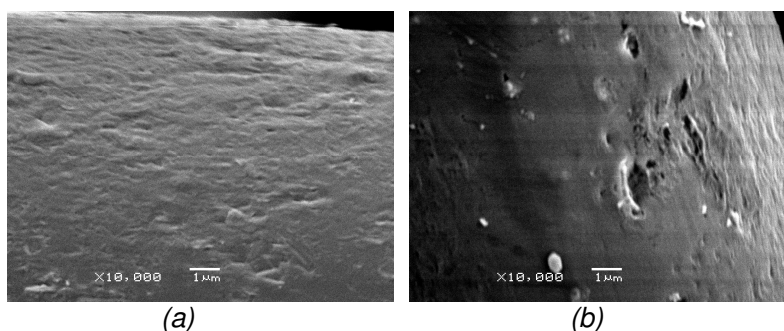


Fig. 4.68. Microfotografías de tejido de microfibras de PA6 tratado en post-descarga de (a) N₂ y (b) O₂ durante 900 s, a 10000 aumentos.

El tratamiento en post-descarga de N₂ (*fig. 4.68 a*) produce un ligero incremento de la rugosidad superficial, comparable al observado en algunas zonas (*fig. 4.42 e*) del tejido tratado con plasma de H₂O durante también 900 s.

Por otra parte, el tratamiento en post-descarga de O₂ tiene mayor efecto en la eliminación de material de la superficie, generando incluso microcráteres en la superficie de la fibra (*fig*

4.68 b) (aunque evidentemente, es mucho más suave que su homólogo de plasma directo).

4.2.2.4. Relación entre las propiedades de mojado de lana y poliamida 6

Dada la mayor simplicidad de análisis de un material sintético como la PA6, se contempló la posibilidad de utilizar vara de PA6 como modelo de las fibras de lana en las medidas del ángulo de contacto por sus enlaces amida en común.

Por ello, de los tratamientos con descargas de plasma directo o con post-descargas, estudiados en los apartados 4.1 y 4.2, se calculó el porcentaje de variación en el ángulo de contacto producido por un mismo tratamiento en PA6 y en fibras queratínicas.

En la *figura 4.69*, cada punto representa la variación del ángulo de contacto de avance de fibras queratínicas en función de la variación del ángulo de contacto de avance de PA6 para un mismo tratamiento.

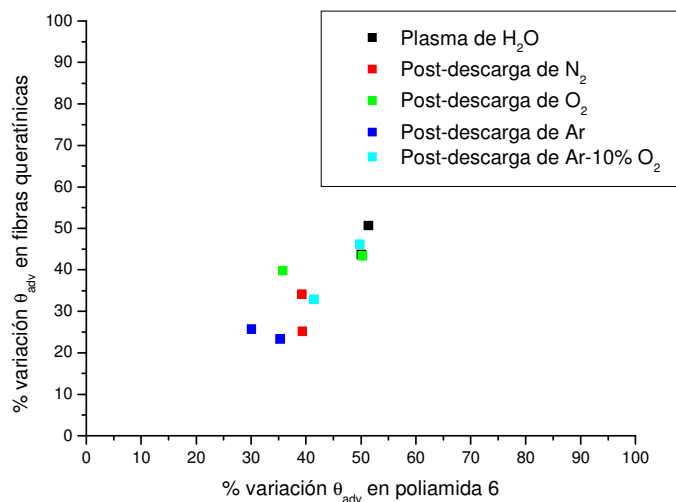


Fig. 4.69. Porcentaje de variación del ángulo de contacto de avance de fibras queratínicas con respecto al porcentaje de variación del ángulo de contacto de avance de PA6 en función de los distintos tratamientos de plasma recibidos.

Aunque los valores de la figura 4.69 no presentan una buena correlación lineal, sin embargo, se observa una cierta tendencia, y lo que es indicativo de que puede existir una cierta correlación entre la variación en el ángulo de contacto experimentada por fibras queratínicas y poliamida 6 a igualdad de tratamientos.

Parece razonable que no se dé una correlación directa, puesto que hay que tener en cuenta la influencia de la monocapa lipídica de las fibras queratínicas. Los resultados podrían ser más directamente comparables si se utilizaran fibras queratínicas en que ya se hubiera eliminado la monocapa

lipídica, como ya indicábamos a partir de los resultados de XPS (apartado 4.2.2.2.).

En el presente apartado se ha mostrado que, al igual que en fibras queratínicas, el tratamiento en post-descarga de PA6 es efectivo en mejorar la hidrofília de la superficie, con eficiencia similar a los tratamientos en descargas de plasma directo.

El estudio de la química superficial de los tejidos de microfibra de PA6 tratados en post-descarga reveló que los tratamientos con N₂ producían funcionalización de la superficie con grupos nitrogenados, aunque el contenido en O de la superficie también creció por efecto de la contaminación del gas. El tratamiento en post-descarga de O₂ produce principalmente funcionalización de la superficie de la PA6 con grupos oxigenados, a diferencia de los tratamientos de fibras queratínicas en que competía la funcionalización de la superficie con la eliminación de la monocapa lipídica.

Como en las descargas directas de plasma, en las post-descargas se observa el efecto de eliminación de material en la superficie de la PA6. Sin embargo, en la post-descarga estos efectos son mucho menores, y no llegan a observarse los patrones de ablación observados para descargas directas, lo que induce a pensar que las principales especies responsables de este efecto no se encuentran presentes en la post-descarga y pensamos que podrían ser iones del plasma, aunque harían falta otros estudios para comprobarlo.

4.3. EFECTOS DEL SUAVIZADO DE TEJIDOS DE LANA TRATADOS CON PLASMA

Una vez conocidas las propiedades conferidas por el plasma a tejidos de lana y poliamida 6, tales como la mejora significativa de la humectabilidad y la resistencia al encogimiento, así como el empeoramiento del tacto de tejidos de lana, se estudia a continuación la modificación del tacto en tejidos de lana tratados con plasma mediante la aplicación de suavizantes.

Teniendo en cuenta los resultados estudiados hasta el momento (apartado 4.1.1.3), las condiciones óptimas para el tratamiento de tejidos tanto de lana como de lambswool se podrían establecer en utilizar plasma de vapor de agua durante 120 s a una potencia incidente de 100 W y presión de 100 Pa. Por ello, los resultados que se presentan a partir de este punto, si no se especifica lo contrario, corresponden a dichas condiciones de plasma.

4.3.1. Comparación entre un proceso convencional de acabado industrial y un proceso con plasma

Hasta la actualidad, la mayor parte de estudios relativos al plasma se han realizado sobre tejidos a pie de tinte, y muy pocos se han ocupado del análisis de sus efectos sobre tejidos teñidos.

Con el objetivo de evaluar la viabilidad de integración del tratamiento con plasma en un proceso industrial de apresto y

acabado de género de punto, a continuación se estudian los efectos del plasma sobre la humectabilidad, color, solidez al lavado y encogimiento de tejidos de lana y lambswool previamente teñidos.

Además se comparan los efectos de post-tratamientos de suavizado convencionales (con un suavizante catiónico de sal de amonio cuaternario) y/o aplicación del biopolímero quitosano en los tejidos teñidos y tratados con plasma, con los procesos de acabado (suavizado e inencogibilidad) habitualmente aplicados en dicha industria a los tejidos teñidos.

Los tejidos con los distintos tratamientos se denominarán, en adelante con las siguientes abreviaturas para facilitar la lectura de tablas y gráficos:

Código	Descripción
NT	No Tratado (tejido de punto teñido y lavado con tensioactivo según el método descrito en 3.2.1)
S	Suavizado Industrial (sal de amonio cuaternario)
II	Inencogible Industrial
P	Plasma de H ₂ O, 120s, 100 W, 100 Pa
QS	Quitosano al 0,1%, 15 min

Humectabilidad

En la *tabla 4.29* se resumen los resultados del ensayo de la gota en tejidos de punto de lana y lambswool tras los distintos tratamientos de acabado.

Tabla 4.29. Tiempo de humectación de tejidos de punto de lana y lambswool tras los distintos tratamientos.

	t_{humectación} (s) Lana			t_{humectación} (s) Lambswool		
	Granate	Gris	Crudo	Marrón	Gris	Marino
NT	∞	∞	∞	∞	∞	∞
S	∞	∞	∞	∞	∞	∞
II	∞	∞	∞	∞	∞	∞
II + S	∞	∞	∞	∞	∞	∞
P	0	0	0	0	0	0
P + QS	24 ± 2	12 ± 4	1 ± 1	503±762	980±999	835±190
P + S	29 ± 13	97±14	14±9	78±24	14±4	65±25
P+QS+S	18±25	20 ± 8	2 ± 1	101±58	17 ± 8	69±15

* Valores promedio de 7 gotas

Los resultados del ensayo de la gota muestran una clara diferenciación entre los tejidos acabados industrialmente (lavado, suavizado, con inencogible industrial, y con inencogible industrial y suavizado) que son altamente hidrófobos y todos los tejidos tratados con plasma (incluso los que han sido sometidos a tratamientos posteriores de acabado con quitosano y/o suavizado), que son hidrófilos.

Es destacable que las muestras de lambswool tratadas con plasma y quitosano, o plasma, quitosano y suavizado industrial, muestran tiempos de humectación más elevados que los tejidos de lana con el mismo tratamiento. Dicho comportamiento podría atribuirse a la presencia de poliamida en el tejido, que como hemos comprobado mediante ángulo de contacto (apartado 4.2.1.1) tras el tratamiento con plasma adsorbe más quitosano, adquiriendo la superficie mayor hidrofobicidad.

Evaluación colorimétrica de las muestras teñidas: valores K/S

Las variaciones registradas en el color de los tejidos a causa de los tratamientos de acabado estudiados, tanto industriales como de plasma y post-tratados, no son en ningún caso distinguibles a simple vista (*tabla 4.30*).

Tabla 4.30. Fotografías digitales de los tejidos teñidos sometidos a los distintos tratamientos.

	Lana			Lambswool		
	Granate	Gris	Crudo	Marrón	Gris	Marino
NT						
S						
II				--	--	--
II + S						
P						
P + QUIT						
P + S						
P+QUIT+S						

En la *tabla 4.31* se muestra el efecto de los distintos tratamientos sobre el K/S de los tejidos de lana y lambswool teñidos.

Tabla 4.31. Valores de K/S de tejidos de lana y lambswool teñidos con los distintos tratamientos de acabado (y grado de blanco en los tejidos color crudo).

	K/S _{λmax} Lana			K/S _{λmax} Lambswool		
	Granate	Gris	Crudo*	Marrón	Gris	Marino
NT	34,09	2,04	3,23	2,85	2,39	41,56
S	38,85	2,15	1,17	2,83	2,48	43,16
II	35,64	1,88	0,40	--	--	--
II + S	36,46	1,04	17,96	2,81	2,37	42,47
P	34,03	2,08	1,63	2,78	2,47	39,81
P + QUIT	37,03	2,11	7,14	2,81	2,39	39,74
P + S	41,29	2,33	6,86	3,17	2,68	42,86
P+QUIT + S	38,52	2,38	9,35	3,14	2,57	42,38

* Grado de blanco CIE Ganz 85

Como puede observarse, ni los tejidos de lana gris ni los de lambswool marrón o gris muestran diferencias de color relevantes con ninguno de los tratamientos aplicados (diferencia de K/S inferior a 1 punto con respecto a la muestra no tratada). Los tejidos de lambswool azul marino también muestran pocas variaciones en el K/S con los distintos tratamientos, ya sean industriales o de plasma y post-acabado. En cambio, los tejidos de lana granate y color crudo son los que muestran mayor sensibilidad de color.

En tejidos color crudo se registran mayores variaciones en el grado de blanco tras los tratamientos de inencogible industrial + suavizado y también tras el tratamiento con quitosano.

Los tejidos de lana granate experimentan las variaciones más importantes en el K/S tras los tratamientos de suavizado industrial, tanto por sí solo como en combinación con

tratamientos de inencogible industrial, plasma o plasma + quitosano.

Resistencia al Encogimiento

En la *figura 4.70* se muestran los resultados de encogimiento de lana teñida granate, gris y crudo, sometida a los distintos tratamientos de acabado, industriales y con plasma.

El análisis de dichos resultados revela el incremento progresivo del área encogida con los ciclos de lavado. A destacar que tres ciclos de lavado en las condiciones aplicadas equivalen a 50 lavados domésticos.

Se observa que los tejidos de lana suavizados o sometidos al proceso de inencogible industrial y suavizados se comportan prácticamente como lana no tratada, con valores de área encogida por encima del 43% en el segundo ciclo de lavado (e independientemente del color de la muestra). Aunque se constata que el tratamiento en anti-encogimiento industrial consigue una reducción efectiva del área encogida de los tejidos de lana, tras la aplicación del suavizante industrial los tejidos vuelven a encoger como si se tratara de tejidos no tratados.

En los tres colores estudiados, las muestras que presentan menor encogimiento son las tratadas con plasma o con plasma

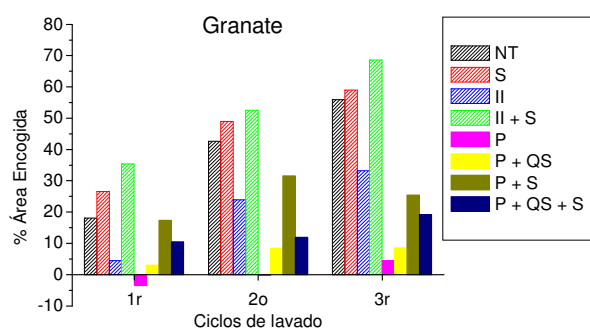
y quitosano, y pueden ser consideradas como resistentes al encogimiento o lavables a máquina.

Sin embargo, el empeoramiento en el tacto en los tejidos tratados con plasma, que se acentúa tras la aplicación de quitosano hace imprescindible su suavizado posterior. Desafortunadamente, el proceso de suavizado industrial aplicado tras el tratamiento con plasma (que como veremos más adelante mejora el tacto de los tejidos), incrementa considerablemente el encogimiento de los tejidos de lana, hasta valores similares a la lana no tratada.

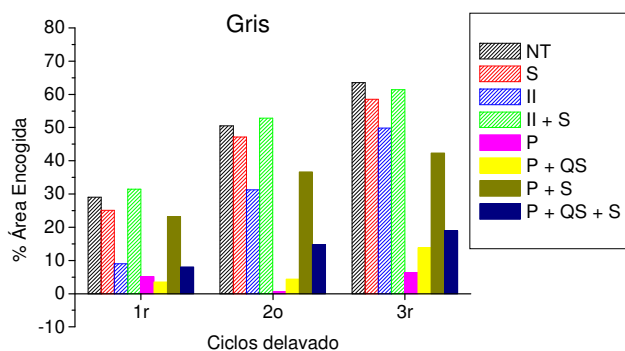
La aplicación combinada de plasma, quitosano y suavizado industrial produce tejidos de lana con muy buenas propiedades de resistencia al encogimiento. Ello podría atribuirse al efecto combinado del plasma y el quitosano. Por una parte, el plasma reduce el encogimiento y además promueve la adhesión en la superficie de las fibras de lana, lo que lleva a una mejora en la adhesión del quitosano en las fibras de lana (Erra 1999). Por otra parte, el quitosano forma una fina película en la superficie de la fibra que podría contribuir a reducir el coeficiente de fricción por el hinchamiento del quitosano de la superficie durante el lavado en medio acuoso, proporcionando un efecto adicional de resistencia al encogimiento (Erra 1999). Además, los enlaces interfibra que genera podrían limitar el desplazamiento de las fibras. Ello es posiblemente la causa principal que justifica que el encogimiento permanezca en buenos valores (por debajo del 15%) tras el proceso de suavizado, al contrario de lo observado en los casos

precedentes en que los tejidos no habían sido pre-tratados con quitosano antes del suavizado.

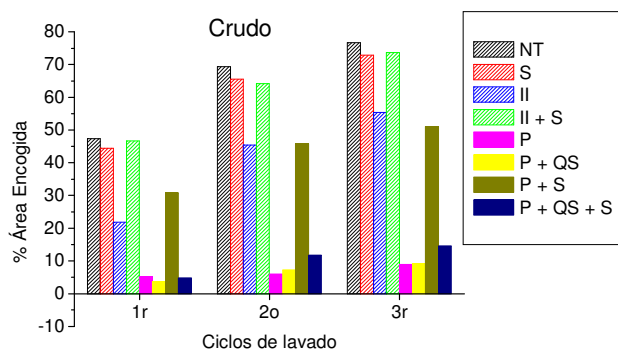
Dichos resultados revelan que, desde el punto de vista de las propiedades inencogibles, los tratamientos con plasma, plasma + quitosano y plasma + quitosano + suavizado son los más eficaces, y presentan valores de encogimiento próximos a los que pueden considerarse como aptos para el lavado a máquina (8% en el segundo ciclo de lavado) y que suponen una amplia mejora con respecto a los tratamientos aplicados por la industria.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.70. Porcentaje de área encogida de tejidos de lana (a) granate, (b) gris y (c) cruda con distintos tratamientos de acabado, en función del ciclo de lavado.

El encogimiento de los tejidos de lambswool marrón, gris y azul marino con los distintos tratamientos estudiados se presenta en la figura 4.71. Todos los tejidos de lambswool, de por sí, presentan valores de encogimiento muy inferiores a los de la lana, debido a la presencia de poliamida 6 en la fibra. Como se ha mostrado antes, los tejidos de lambswool no tratados muestran valores de área encogida de cerca del 20% en tejidos marrón y gris y por debajo del 10% en tejidos azul marino. Dichas diferencias entre los colores podrían atribuirse a pequeñas diferencias de tensión en la maquinaria de punto durante el proceso de tejeduría (y no al proceso de tintura en sí).

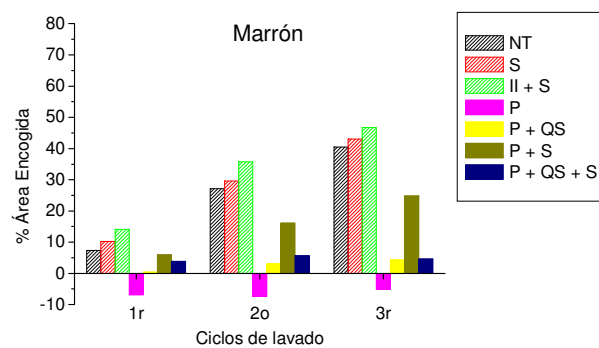
El tratamiento con plasma no solo reduce el encogimiento de los tejidos sino que incluso produce una ligera relajación de los tejidos de lambswool con los ciclos de lavado sucesivos. Ello

podría atribuirse al hecho de que como tras el plasma tanto las fibras de lana como las de PA6 son muy hidrófilas, durante el lavado podrían estar rodeadas de una película de agua que facilitara el desplazamiento relativo de las fibras que acabara produciendo una relajación del tejido.

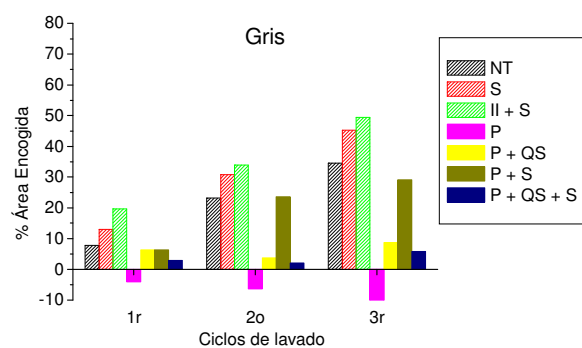
La aplicación de quitosano en tejidos de lambswool tratados con plasma mantiene valores muy buenos de encogimiento, produciendo tejidos aptos para el lavado a máquina.

Sin embargo, y de forma paralela a las observaciones realizadas en tejidos de lana, el post-suavizado de tejidos tratados con plasma provoca un importante incremento del área encogida (excepto en el caso del lambswool azul marino que podríamos atribuir a que el tratamiento de suavizado quizás no se realizó correctamente).

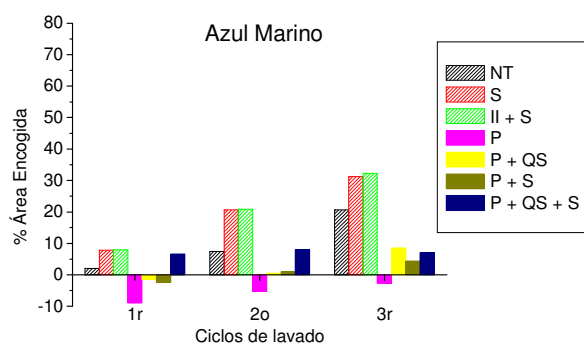
De nuevo, los tejidos tratados con plasma, quitosano y suavizados industrialmente muestran un muy buen comportamiento al lavado con valores de área encogida siempre por debajo del 10%.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.71. Porcentaje de área encogida de tejidos de lambswool teñidos (a) marrón, (b) gris y (c) azul marino con

distintos tratamientos de acabado, en función del ciclo de lavado.

Solidez del color al lavado

A continuación se presenta el estudio de la solidez al lavado según el IWS Test Method 193, de los tejidos teñidos de lana y de lambswool con los distintos tratamientos industriales y de plasma. Se evaluó el cambio de color de las muestras tras el lavado así como el índice de descarga de colorante (manchado) sobre los tejidos testigo de lana (WO) y algodón (CO).

Tabla 4.32. Solidez del color al lavado, de tejidos de lana teñidos y con los distintos tratamientos estudiados

	Solidez al lavado de tejidos de lana								
	Granate			Gris			Crudo		
	Descarga			Descarga			Descarga		
	K/S	CO	WO	K/S	CO	WO	GB*	CO	WO
NT	34,03	4	4	2,02	4-5	4-5	10,48	5	5
S	33,42	3-4	3	2,14	5	4-5	11,29	4-5	5
II	28,28	2-3	3	2,15	4-5	4-5	11,14	4-5	4-5
II + S	31,85	3	3	1,94	5	5	18,07	4-5	5
P	32,68	3-4	2-3	2,45	5	3	1,63	5	3-4
P + QS	30,15	4	4	2,41	5	4-5	7,13	5	5
P + S	32,95	4	4-5	2,28	5	4-5	11,64	4-5	4-5
P+S+QS	32,17	4	4	2,42	5	4-5	11,56	5	4-5

* Grado de blanco CIE Ganz 82

A partir de la *tabla 4.32* se puede comprobar que los tejidos de lana teñidos, tratados con plasma y con otros tratamientos posteriores muestran altos índices de solidez al lavado, en

algunos casos incluso mejores que los sometidos al acabado industrial convencional.

Los tejidos de lana granate son los que muestran más baja solidez (y por tanto menores índices de descarga en los tejidos testigo, tanto de lana como de algodón). Aun así, los tratamientos con plasma y los distintos post-tratamientos ensayados incrementan la solidez al lavado de los tejidos de lana granate.

Los tejidos de lana gris y color crudo muestran elevados valores de solidez, generalmente con índices de descarga de 4-5 o 5 independientemente del tratamiento (industrial o de plasma) aplicado.

Los valores de K/S se mantienen prácticamente invariables en todas las muestras tras los ensayos de solidez con respecto a los tejidos antes del lavado (*tabla 4.31*).

Tabla 4.33. Solidez al lavado de tejidos de lambswool teñidos con distintos tratamientos

	Solidez al Lavado de Tejidos de Lambswool								
	Marrón			Gris			Azul Marino		
	Descarga			Descarga			Descarga		
	K/S	CO	WO	K/S	CO	WO	K/S	CO	WO
NT	2,86	4	4-5	2,52	5	4-5	36,45	5	4-5
S	2,94	5	4-5	2,47	4-5	4-5	39,17	4-5	4
II + S	3,09	4-5	4-5	2,50	5	4-5	36,88	5	4-5
P	2,94	5	4-5	2,51	5	4-5	33,14	5	4-5
P + QS	3,98	5	4-5	2,52	5	4-5	32,85	5	4-5
P + S	2,93	5	4-5	2,46	5	4-5	35,16	5	4-5
P+QS+S	2,91	5	4-5	2,63	5	4-5	36,38	5	4-5

La *tabla 4.33* refleja que todos los tejidos de lambswool teñidos, independientemente del color y del tipo de tratamiento de acabado aplicado muestran elevados valores de solidez, puesto que los índices de descarga en algodón y en lana permanecen inalterados tras los distintos tratamientos industriales, de plasma y otros post-tratamientos.

Pildeo

La *tabla 4.34* refleja que mientras que los tratamientos de suavizado y de inencogible industrial tienden a incrementar la formación de pildeo (defecto consistente en la formación de pequeñas bolas en la superficie de los tejidos por agrupación y enmarañamiento de fibras que migran desde el interior de la masa fibrosa), los tratamientos con plasma o con plasma + quitosano tienden a reducir la formación de pildeo.

Estudios previos (Vílchez 2005) mostraron que la aplicación de quitosano en tejidos de lana producía enlaces interfibrilares, lo que se supuso que limitaba el movimiento de las fibras, justificándole menor encogimiento de los tejidos.

Tal deposición de quitosano en la superficie de la fibra de lana podría también tener una función protectora de la superficie de las fibras y prevenir la formación de pildeo.

Tabla 4.34. Valores de pildeo de tejidos de lana y lambswool teñidos con distintos tratamientos

	Pildeo Lana			Pildeo Lambswool		
	Granate	Gris	Crudo	Marrón	Gris	Marino
L	3/4	3/4	3	4	4	3/4
S	2	2	2	3	3	3/4
II	2	3	2	--	--	--
II + S	3	2	2/3	3/4	4/5	4/5
P	4/5	4/5	4/5	4/5	5	5
P + QS	5	5	4/5	4	4	4
P + S	3/4	3/4	3	2/3	3/4	4/5
P + QS + S	4/5	4/5	4	3	2	3/4

Variaciones del tacto

La evaluación del tacto de los tejidos de punto de lana y de lambswool teñidos con los distintos tratamientos fue realizada por expertos de la empresa, que clasificaron el tacto como “óptimo”, “suave”, “regular” o “áspero”. Los resultados se resumen a continuación (*tabla 4.35*).

Tabla 4.35. Evaluación sensorial del tacto en tejidos de lana y lambswool teñidos en función del tipo de tratamiento

	Tacto Lana			Tacto Lambswool		
	Granate	Gris	Crudo	Marrón	Gris	Azul Marino
NT	Óptimo	suave	suave	suave	suave	suave
S	Óptimo	suave	suave	óptimo	suave	suave
II	Óptimo	óptimo	óptimo	--	--	--
II + S	Óptimo	óptimo	suave	óptimo	óptimo	suave
P	Regular	regular	áspero	regular	regular	regular
P + QS	Áspero	áspero	áspero	regular	regular	regular
P + S	Suave	regular	regular	regular	regular	áspero
P + QS + S	Regular	áspero	regular	regular	suave	regular

Todos los tejidos con tratamientos industriales (no tratado, suavizado, con inencogible industrial o con inencogible industrial y suavizado) fueron clasificados como de tacto óptimo o suave.

En cambio, como ya hemos apuntado previamente, todos los tejidos tratados con plasma presentan un tacto empeorado, que es clasificado como áspero o regular.

La post-aplicación de quitosano en tejidos de lana y lambswool tratados con plasma incrementa la rigidez de los tejidos, que son descritos como “acartonados”. Ello se explica por la tendencia del quitosano a formar uniones entre fibras que impiden su flexibilidad.

Desafortunadamente, el tratamiento de suavizado industrial ensayado no es capaz de mejorar lo suficiente el tacto de los tejidos, puesto que ni los tratados con plasma y suavizados ni los tratados con plasma, quitosano y suavizados (que

presentaban muy buenos valores de encogimiento) se aprecian como suaves.

Los estudios realizados en el presente apartado confirman la viabilidad de aplicación de los procesos de acabado con plasma estudiados en tejidos teñidos de punto de lana o de lambswool, puesto que no alteran el K/S, ni la solidez del color al lavado, ni el pildeo, y en cambio mejoran notablemente la resistencia al encogimiento de los tejidos.

Sin embargo, queda por resolver la cuestión del tacto, puesto que los tejidos tratados con plasma o plasma y quitosano presentan tacto desfavorable, y el post-suavizado industrial (con un suavizante catiónico de sal de amonio cuaternario) de los tejidos tratados con plasma mejora el tacto pero revierte en valores de encogimiento demasiado elevados.

4.3.2. Post-suavizado con polisiloxanos funcionales

En el apartado anterior se comprobó la importante reducción en el encogimiento de los tejidos de lana obtenidos mediante el tratamiento con plasma, así como el incremento en el encogimiento experimentado al aplicar el suavizante industrial, una sal de amonio cuaternario. Dado que la aplicación de algún tipo de modificador del tacto parece imprescindible para la comercialización de tejidos de lana tratados con plasma, a continuación se investigan los efectos de aplicar diferentes polisiloxanos funcionales, con distintos tipos de modificación y, por tanto, distintas propiedades en tejidos tratados con plasma.

Por ello se estudia la aplicación de 5 modificadores de tacto a tejidos de punto de lana tratados con plasma de vapor de agua durante 120 s o 300 s.

Tres de los suavizantes utilizados presentan una misma estructura básica consistente en cadenas poliméricas de siliconas y se diferencian en el tipo de modificación aportado por las cadenas laterales; el suavizante RI (*fig. 3.3*) dispone de dos grupos amino cuaternizados, lo que le confiere carácter catiónico. El suavizante RA (*fig. 3.2*) dispone de un grupo reactivo amido terminal, y es de carácter no iónico, al igual que el polisiloxano RS, con un grupo amino terminal potencialmente reactivo (*fig. 3.4*). Además se estudió la aplicación de otros dos polisiloxanos catiónicos, el primero, RY formado por dendrímeros hiperramificados en una matriz hidrocarbonada (*fig. 3.5*), y el segundo RE formado por una resina fluorocarbonada

de dendrímeros hiperramificados, también en una matriz hidrocarbonada (*fig. 3.6*). Hay que tener en cuenta que estos polisiloxanos se han utilizado en su forma comercial, y por tanto se encuentran formulados en microemulsión (excepto RI que está en nanoemulsión), por lo que los productos acompañantes de la formulación también pueden influir en las propiedades de finales de los tejidos.

4.3.2.1. Propiedades de mojado de fibras queratínicas, poliamida 6 y tejidos de lana tratados con plasma directo y post-tratados con polisiloxanos.

Evaluación del ángulo de contacto en fibras queratínicas

Los ángulos de contacto de avance (*fig. 4.72*) y de retroceso en el primer ciclo de mojado se muestran en la *tabla 4.36*.

Se observa que las fibras tratadas únicamente con polisiloxanos, son hidrófobas independientemente del tipo de suavizante aplicado y muestran ángulos de contacto de alrededor de 100° o superiores. En cambio, una vez el tejido de lana ha sido tratado con plasma, la post-aplicación de los suavizantes RI y RA mantiene, en parte, la hidrofília de la superficie, aunque incrementando el valor del ángulo de contacto de alrededor de 50° hasta valores ligeramente inferiores a 90° (plasma + RI o RA).

Tabla 4.36. Valores del ángulo de contacto de avance de fibras queratínicas en función del tiempo de tratamiento con plasma de H₂O y del polisiloxano aplicado.

Muestra	θ_{adv} 1 ^{er} ciclo (°)	θ_{rec} 1 ^{er} ciclo (°)
NT	102,8 ± 1,6	69,7 ± 13,3 [*] 30,1 ± 5,8 ^{**}
Plasma H₂O 120s	50,7 ± 2,7	6,4 ± 10,2
Plasma H₂O 300s	57,9 ± 9,6	6,1 ± 9,8
NT + RI	99,3 ± 4,7	56,5 ± 4,2
Plasma H₂O 120s + RI	82,6 ± 5,3	11,9 ± 14,8
Plasma H₂O 300s + RI	95,4 ± 7,1	27,1 ± 17,5
NT + RA	104,6 ± 1,4	53,3 ± 6,8
Plasma H₂O 120s + RA	89,9 ± 3,1	18,3 ± 12,9
Plasma H₂O 300s + RA	88,1 ± 10,1	14,6 ± 14,6
NT + RS	105,9 ± 3,9	56,5 ± 5,9
Plasma H₂O 120s + RS	112,5 ± 3,2	61,7 ± 4,3
Plasma H₂O 300s + RS	112,6 ± 1,2	56,1 ± 3,5
NT + RY	100,0 ± 2,4	59,9 ± 5,8
Plasma H₂O 120s + RY	98,5 ± 3,6	47,9 ± 10,3
Plasma H₂O 300s + RY	115,9 ± 4,9	55,7 ± 1,8
NT + RE	120,4 ± 11,1	39,5 ± 24,0
Plasma H₂O 120s + RE	116,8 ± 6,1	62,4 ± 6,8
Plasma H₂O 300s + RE	102,9 ± 4,6	55,1 ± 6,7

^{*} Dirección "raíz-punta" de inmersión de la fibra en el líquido de mojado.

^{**} Dirección "punta-raíz" de inmersión de la fibra en el líquido de mojado.

El suavizante RS confiere carácter hidrófobo a la superficie de las fibras en todos los casos, obteniéndose valores del ángulo de contacto de 105,9 ± 3,9° en lana no tratada y 112,5 ± 3,2° y 112,6 ± 1,2° en las tratadas con plasma 120 s y 300 s respectivamente. Los valores de ángulo de contacto ligeramente superiores en las muestras tratadas con plasma

podrían indicar mayor deposición del producto de apresto sobre la fibra, por la mejora de adhesión promovida por el plasma.

Del mismo modo, la aplicación de los polisiloxanos RY y RE confiere propiedades hidrófobas a la superficie de las fibras, con ángulos de contacto muy elevados.

La aplicación de los distintos polímeros recubre la superficie de las fibras, produciendo una cierta uniformización química de la superficie, de forma que ya no se observan ángulos de contacto de retroceso en función de la dirección de escama.

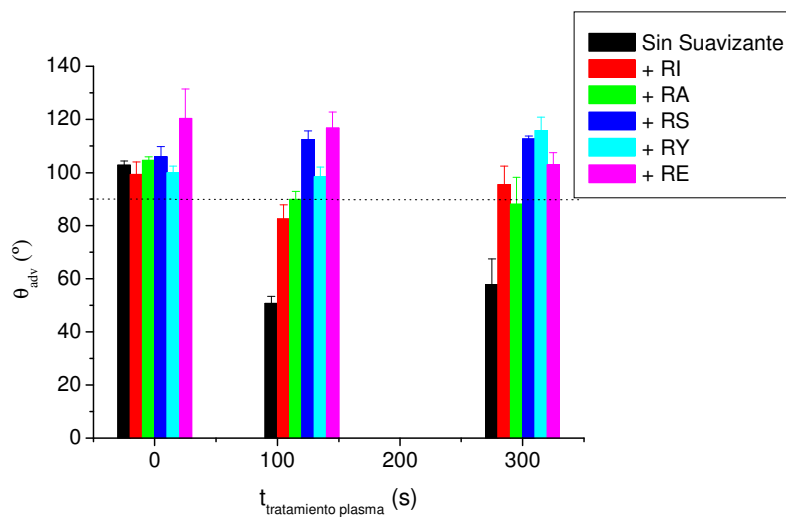


Fig. 4.72. Ángulo de contacto de avance de las fibras queratínicas en función del tratamiento de plasma y del post-tratamiento con polisiloxano recibido.

Humectabilidad de tejidos de lana

Los resultados obtenidos mediante el ensayo de la gota (fig. 4.73) ponen de manifiesto el importante incremento en la hidrofília de los tejidos obtenida mediante el tratamiento con plasma, ya constatado a lo largo de este trabajo. Mientras que en las muestras tratadas tanto 120 s como 300 s el tiempo de absorción es de 0 s, en la lana no tratada el tiempo de humectación es superior a 3h.

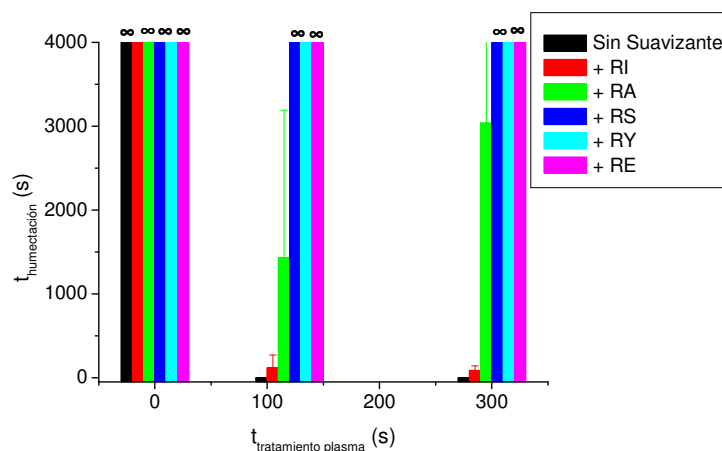


Fig. 4.73. Resultados del ensayo de la gota (medidos en tiempo de humectación en segundos) en función del tiempo de tratamiento con plasma y del suavizante aplicado.

Por otra parte, la aplicación de los suavizantes de polisiloxanos modificados a lana no tratada o tratada con plasma revela distintos comportamientos; En lana no tratada, los cinco suavizantes no modifican el tiempo de absorción inicial de agua de los tejidos, por lo que se conserva la hidrofobicidad inicial del

tejido. En cambio, en lana tratada con plasma, ya sea durante 120 s o 300 s, observamos tres tendencias:

- RI no produce cambios importantes en la hidrofilia de los tejidos, con tiempos de absorción muy cortos.
- RA produce pequeños cambios en la hidrofilia de los tejidos, aunque con tiempos de absorción algo más largos e irregulares.
- RS, RY y RE producen cambios destacables en la hidrofilia de los tejidos tratados con plasma, con tiempos de humectación muy largos, comparables a los de lana no tratada.

Tales resultados apoyan los valores de ángulo de contacto de fibras queratínicas mostrados en el apartado anterior. Es curioso que los tejidos y fibras tratados con RI y RA mojan relativamente rápido, a pesar de mostrar valores de ángulo de contacto alrededor de 90°, y por tanto, en la frontera entre lo que habitualmente se considera hidrofóbico e hidrofílico.

Evaluación del ángulo de contacto en vara de poliamida 6

La *tabla 4.37* muestra los efectos de la post-aplicación de polisiloxanos en PA6 no tratada y tratada con plasma, revelando comportamiento similar al de fibras queratínicas con los mismos tratamientos.

Tabla 4.37. Valores del ángulo de contacto de avance de vara de PA6 en el primer ciclo de mojado, en función del tiempo de tratamiento con plasma de H₂O y del suavizante aplicado

Muestra	θ_{adv} (°)	θ_{rec} (°)	$\Delta\theta$ (°)
No tratada	71,4	15,6	55,8
Plasma H₂O 120s	34,7	8,6	26,1
Plasma H₂O 300s	35,6	7,4	28,2
NT + RI	83,3	15,3	68,0
Plasma H₂O 120s + RI	54,9	17,7	37,2
Plasma H₂O 300s + RI	75,0	13,2	61,8
NT + RA	84,6	22,1	62,5
Plasma H₂O 120s + RA	58,3	18,7	39,6
Plasma H₂O 300s + RA	65,4	10,0	55,4
NT + RS	107,1	64,5	42,6
Plasma H₂O 120s + RS	106,9	66,6	40,3
Plasma H₂O 300s + RS	107,4	60,8	46,5
NT + RY	107,6	69,2	38,4
Plasma H₂O 120s + RY	110,4	51,3	59,1
Plasma H₂O 300s + RY	105,0	44,5	60,5
NT + RE	90,5	39,1	51,4
Plasma H₂O 120s + RE	102,9	41,4	61,5
Plasma H₂O 300s + RE	103,1	36,1	67,0

La aplicación de cualquiera de los polisiloxanos en vara de PA6 no tratada produce un incremento del ángulo de contacto de avance en todos los casos, aunque la tratada con RI o RA permanece hidrófila. Su post-aplicación en PA6 tratada con plasma produce un aumento del ángulo de contacto, aunque de nuevo en el caso de RI o RA la superficie permanece hidrófila.

En cambio, la post-aplicación de RS, RY o RE en PA6 tanto tratada como no tratada genera siempre superficies hidrófobas que presentan valores elevados del ángulo de contacto tanto en el avance como en el retroceso

Las superficies no tratadas y post-tratadas con los polisiloxanos presentan prácticamente el mismo valor de ángulo de contacto independientemente de si es cabello o PA6, por lo que podemos asumir que las formulaciones utilizadas consiguen un buen recubrimiento de las muestras.

En cambio, tras el tratamiento con plasma, la post-aplicación de los suavizantes produce superficies con ángulos de contacto más elevados en el caso de fibras queratínicas.

4.3.2.2. Propiedades de tejidos de lana tratados con plasma y post-tratados con polisiloxanos

Evaluación del grado de blanco

En la *tabla 4.38* se presentan los valores de grado de blanco CIE Ganz 82 de los tejidos en crudo y tras los tratamientos de plasma y/o suavizado con los diferentes productos estudiados.

Tabla 4.38. Grado de blanco CIE Ganz 82 de tejidos de lana no tratados o tratados con plasma y post-tratados con polisiloxanos.

Grado de blanco CIE Ganz 82		
No tratado	Tratamientos	Tratado
5,136	Plasma H ₂ O 120s	2,399
6,025	Plasma H ₂ O 300s	3,506
5,660	NT + RI	5,037
5,580	Plasma H ₂ O 120s + RI	8,946
2,835	Plasma H ₂ O 300s + RI	6,282
5,607	NT + RA	7,907
5,708	Plasma H ₂ O 120s + RA	10,165
2,432	Plasma H ₂ O 300s + RA	6,991
6,616	NT + RS	3,012
6,406	Plasma H ₂ O 120s + RS	5,589
3,872	Plasma H ₂ O 300s + RS	0,994
3,685	NT + RY	0,352
5,697	Plasma H ₂ O 120s + RY	2,607
2,127	Plasma H ₂ O 300s + RY	0,241
3,359	NT + RE	2,326
5,542	Plasma H ₂ O 120s + RE	4,300
2,829	Plasma H ₂ O 300s + RE	-0,957

El tratamiento con plasma no produce variaciones significativas (<3^º) en el grado de blanco de los tejidos con respecto a las muestras de lana no tratadas.

Las diferencias registradas en el grado de blanco de los tejidos en crudo y tras los distintos tratamientos con plasma y post-suavizado son muy pequeñas en todos los casos, y no perceptibles de forma visual, independientemente del polisiloxano utilizado.

Resistencia al encogimiento

A continuación (fig. 4.74) se representan los valores en porcentaje de área encogida de los tejidos en los tres ciclos de lavado sucesivos en Wascator.

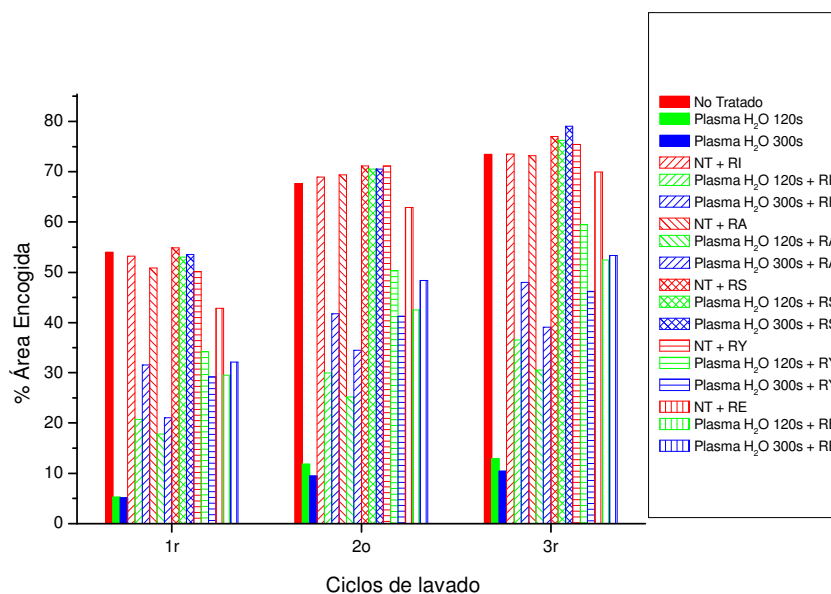


Fig. 4.74. Porcentaje de área encogida de los tejidos de punto de lana no tratados o tratados con plasma de H₂O y post-tratados con polisiloxanos RI, RA, RS, RY y RE en función de los ciclos de lavado.

Para mayor claridad, a continuación se amplia el 2º ciclo de mojado de la figura anterior (*fig. 4.75*).

En las *figuras 4.74 y 4.75* se observa que los tejidos no tratados y post-tratados con RI, RA, RS y RY presentan porcentajes de área encogida prácticamente iguales a los de lana no tratada. Los tejidos no tratados y post-tratados con RE muestran un encogimiento ligeramente inferior a la no tratada.

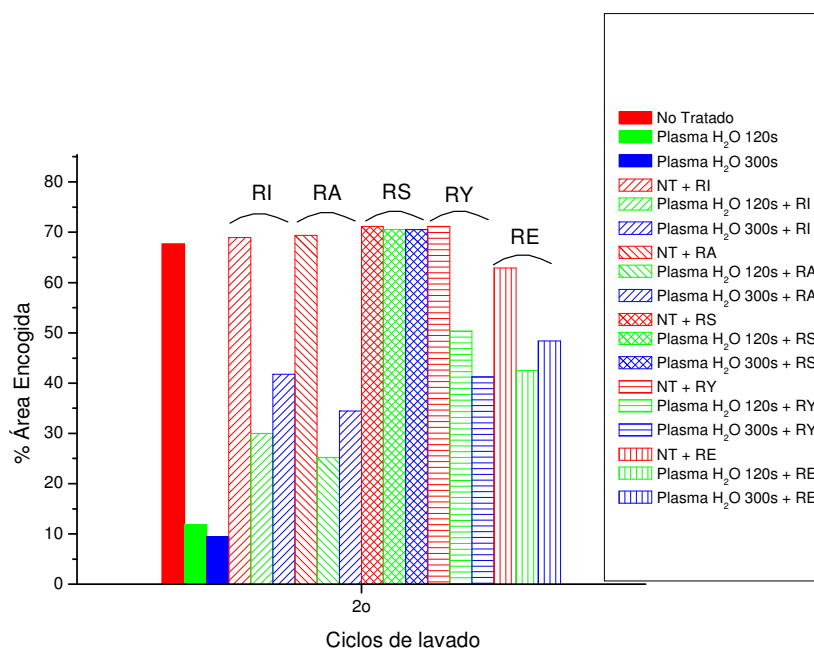


Fig. 4.75. Ampliación de la figura 4.74, en el segundo ciclo de lavado.

Por otra parte, los tejidos tratados con plasma y post-tratados con los productos RI o RA registran una importante mejora en

el encogimiento, llegando a valores del 25% de área encogida en el segundo ciclo de lavado. Destacar que los valores de ángulo de contacto de fibras queratínicas correspondientes a estos tratamientos son los más bajos, es decir, las superficies son las más hidrófilas de las estudiadas. Sin embargo, los tejidos tratados con los suavizantes RI y RA, cuando no están previamente tratados con plasma son hidrofóbicos y presentan valores de encogimiento similares los de lana no tratada.

Los tejidos tratados con el suavizante RS, que mostraba humectabilidad prácticamente nula, y por tanto hidrofobicidad diferenciada de los anteriores, también presenta comportamiento de encogimiento distinto. Todos los tejidos de lana tratados con este suavizante presentan valores de encogimiento incluso más elevados que los de lana no tratada (al igual que ocurría con los valores de ángulo de contacto de avance).

Parece, por tanto, que en post-tratamientos con suavizantes de estructura molecular similar (RI, RI y RS) podría existir una correlación entre el grado de hidrofília de los tejidos de lana y el encogimiento que presentan.

Por otra parte, los tejidos tratados con RY y RE muestran un comportamiento ligeramente diferente. RY y RE tienen estructura química de dendrímeros hiperramificados, y RE además contiene resina de fluorocarbono.

Al aplicar RE en tejidos de lana no tratada se observa una ligera reducción del encogimiento, lo que podríamos atribuir a una cierta estabilización dimensional debida a la reticulación del polímero en la superficie del tejido. El post-tratamiento de tejidos de lana tratados con plasma con RY o RE produce tejidos con propiedades de encogimiento ligeramente mejoradas, pudiéndose conseguir encogimientos del 41% en lugar del 70 % de los no tratados, aunque las fibras presenten propiedades hidrófobas. El hecho de que disminuya el encogimiento en este caso no está claro y requeriría de estudios adicionales. Sin embargo es posible que la reticulación del polímero sobre el tejido, contribuya de forma importante a su estabilidad dimensional.

Aunque los resultados de encogimiento obtenidos por la combinación de plasma + RI o plasma + RA superan el 8% que se consideraría como óptimo, el encogimiento se reduce en un 56% y un 63% respectivamente en el segundo ciclo de lavado con respecto a los tejidos de lana no tratados.

Variaciones del tacto

Para realizar la evaluación sensorial del tacto de los tejidos con los distintos tratamientos se solicitó a un grupo de panelistas no expertos que clasificaran los tejidos en función de su suavidad, de más suave a menos suave (*fig. 4.76*).

Mientras que los tejidos tratados únicamente con plasma fueron percibidos como algo ásperos y de poco volumen, la aplicación

de los suavizantes de polisiloxanos modificados a los tejidos de lana tratados con plasma produjo un alto nivel de aceptación de las muestras, que fueron valoradas como “de tacto agradable”, consiguiéndose el objetivo propuesto inicialmente de obtener tejidos tratados con plasma y de tacto aceptable a nivel comercial.

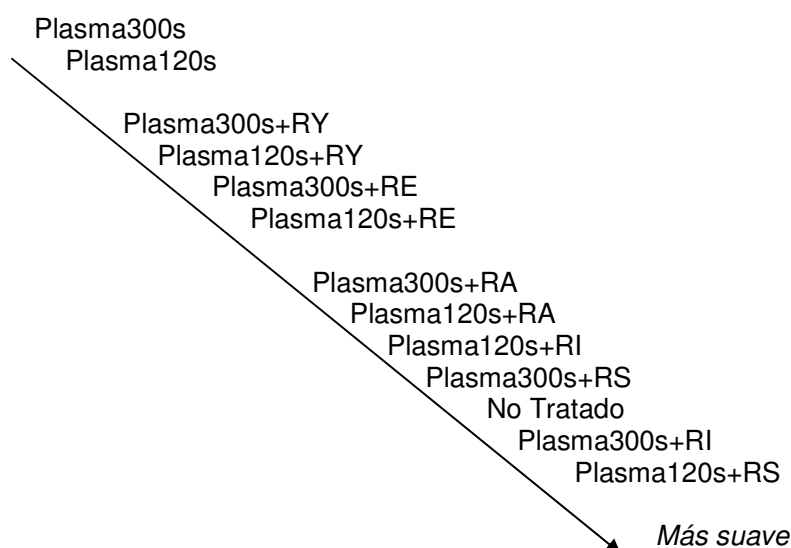


Fig. 4.76. Clasificación de los tejidos con los distintos tratamientos en función de su suavidad promedio, según percibida por panelistas.

4.3.2.3. Alteraciones topográficas producidas por la post-aplicación de polisiloxanos en lana tratada con plasma

En la *figura 4.77* se muestran las microfotografías de SEM de los tejidos sometidos a los distintos tratamientos con plasma de H₂O y post-tratados con el polisiloxano RI. Mientras que en las fibras tratadas con plasma se observa una adsorción uniforme

del polisiloxano RI (*fig. 4.77 b y c*) sobre la superficie, en las fibras no tratadas (*fig. 4.77 a*), el producto se deposita preferentemente en los bordes de escama. Ello se ajusta a las investigaciones de Kamath (Kamath 1977), que propuso la posibilidad de que la zona frontal de las escamas sea más hidrófila que la dorsal (esquema anexo a *figura 4.77*), puesto que está sometida a daños mecánicos en mayor medida, dejando expuesto parte del material hidrófilo de debajo de la epicutícula. De este modo, el producto RI, que dispone de grupos catiónicos puede interaccionar preferentemente con dicha zona frontal.

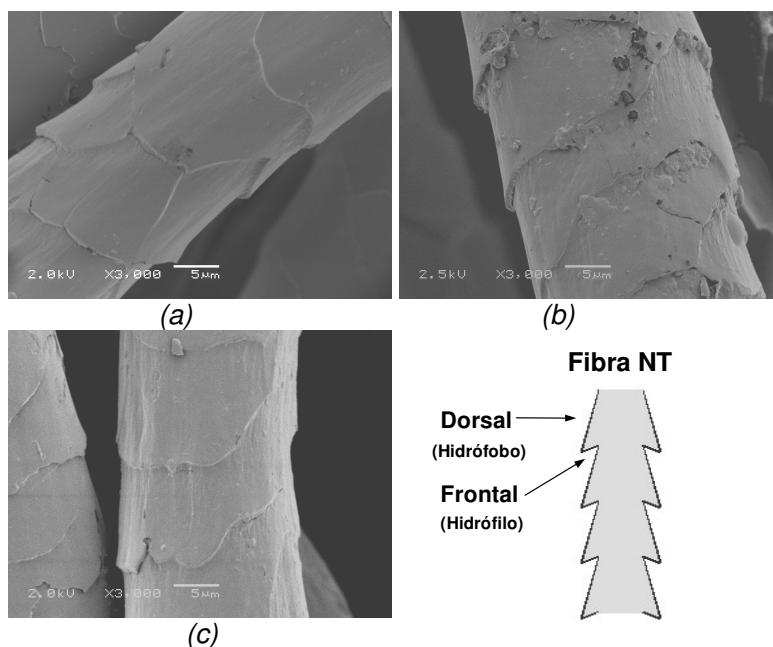


Fig. 4.77. Microfotografías de lana (a) no tratada + RI, (b) Tratada 120s + RI, (c) Tratada 300s + RI

El hecho de que el producto catiónico se haya depositado preferentemente en los bordes de escama, podría llevar a pensar en una disminución del coeficiente de fricción direccional que por tanto, repercutiera en menor encogimiento, pero los resultados de encogimiento evidencian que los tejidos no tratados + RI encogen tanto como los no tratados, por lo que se confirma la relación de la hidrofobicidad de la superficie con los encogimientos elevados.

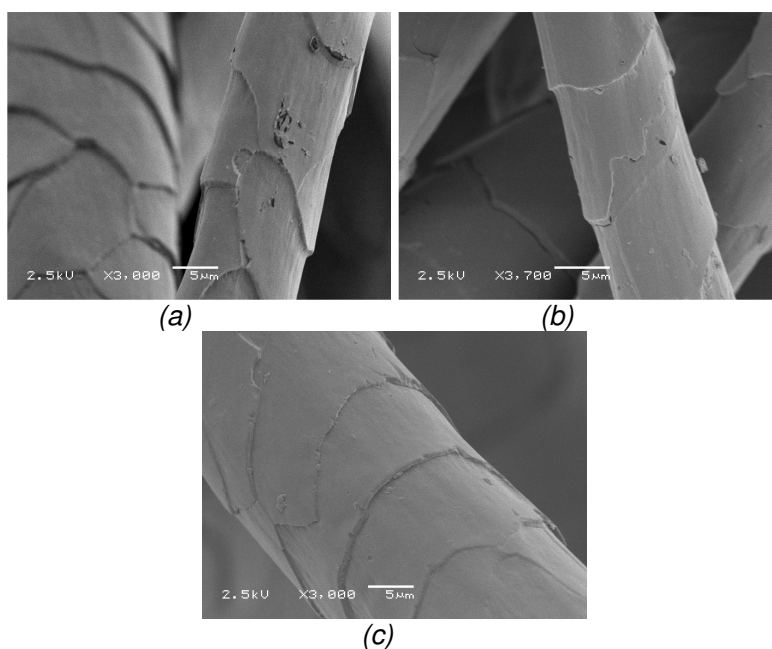


Fig. 4.78. Microfotografías de lana (a) no tratada + RA, (b) Tratada 120s + RA, (c) Tratada 300s + RA

La aplicación de RA (*fig. 4.78*) es mucho más uniforme ya en la lana no tratada. Ello puede atribuirse al de que al ser el suavizante no iónico, se evite el efecto de acumulación preferente en los dorsales de escama que observábamos para

RI en la *figura 4.77 a*). La aplicación del plasma y posteriormente RA deja la superficie básicamente uniforme. En ningún caso se observan alteraciones de consideración en la altura de escama que pudieran justificar la reducción del encogimiento obtenida, por lo que esta podría ser atribuida también a las características de hidrofília de la superficie.

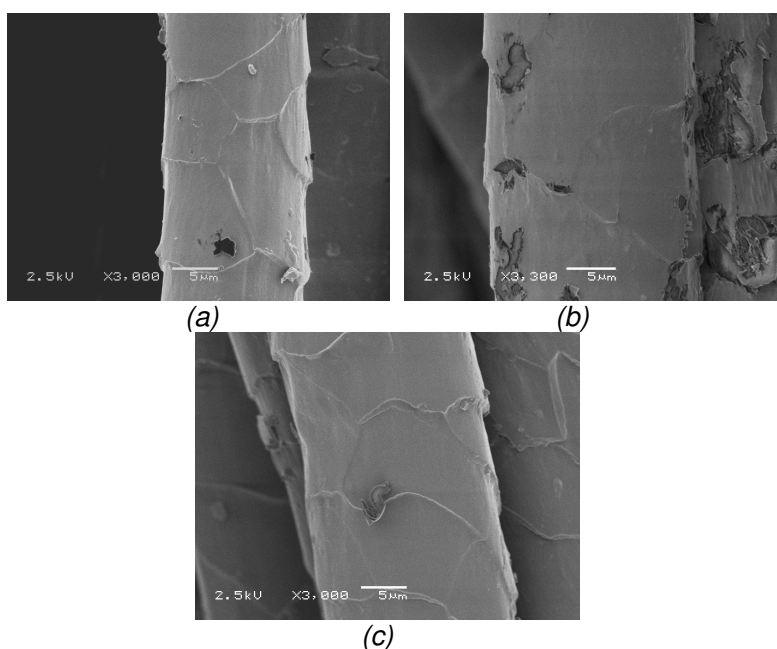


Fig. 4.79. Microfotografías de lana (a) no tratada + RS, (b) Tratada 120s + RS, (c) Tratada 300s + RS

En el caso del polisiloxano modificado más hidrófobo de los tres estudiados, RS (*fig. 4.79*) cuando se aplica sobre la lana no tratada, se observa una deposición importante en su superficie, así como zonas más oscuras que atribuimos a un posible desprendimiento de la capa de suavizante por efectos de tensión y baja adhesión sobre la superficie. El tratamiento con

plasma, a tiempos crecientes mejora la deposición, posiblemente debido al incremento de la adhesión fibra-polisiloxano.

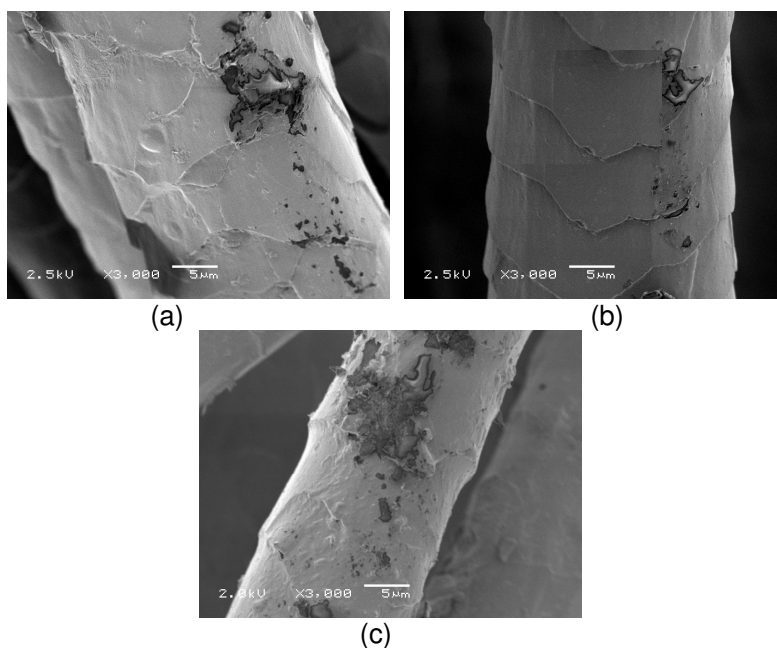


Fig. 4.80. Microfotografías de lana (a) no tratada + RY, (b) Tratada 120s + RY, (c) Tratada 300s + RY

Los productos RY y RE (*fig. 4.80 y 4.81*) en todos los casos revelan una importante deposición de producto en la superficie. Además, se constata también la presencia de zonas de color más oscuro que atribuimos, al igual que en el caso de RS, a pequeños desprendimientos de la capa polimérica formada en la superficie o a una acumulación de producto excesiva en zonas concretas de la fibra.

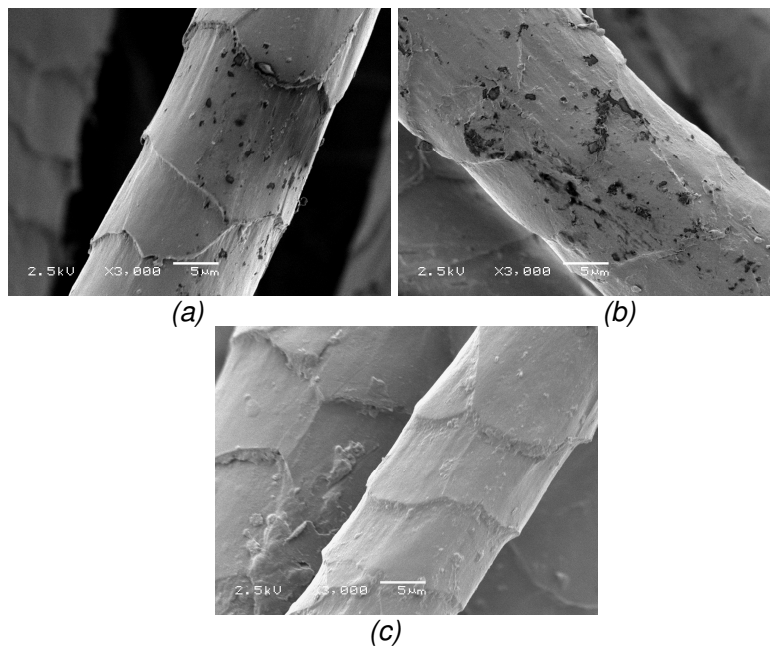


Fig. 4.81. Microfotografías de lana (a) no tratada + EEE, (b) Tratada 120s + EEE, (c) Tratada 300s + EEE

A destacar que en la *figura 4.81 c* se observa una deposición muy importante de producto, quizás favorecida por la mejora de adhesión proporcionada por el tratamiento de plasma. Parece en este caso, que la deposición de producto podría llegar a suavizar las escamas, por recubrimiento de la zona frontal con el polímero.

En este apartado se ha constatado que la post aplicación de los suavizantes de polisiloxanos funcionales produce diferencias de hidrofília en las fibras y tejidos de lana una vez han sido tratados con plasma, dependiendo tales diferencias del tipo de suavizante aplicado.

Se ha observado que la aplicación combinada de plasma y polisiloxanos no altera el grado de blanco de los tejidos, y que el plasma suele mejorar la deposición de los mismos en la superficie de la fibra, posiblemente por la mejora de adhesión promovida.

Con la aplicación combinada de plasma + RI y plasma + RA la superficie de las fibras permanece hidrófila y se ha conseguido reducir el encogimiento entre el 53% y el 63% respectivamente, con respecto a la lana no tratada. Ello se aúna a una mejora sustancial del tacto de los tejidos.

Tales resultados apuntan a una posible relación entre la hidrofília de la superficie y la reducción del encogimiento en la que es necesario profundizar.

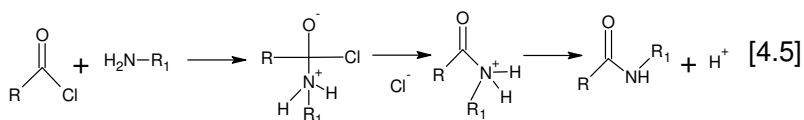
4.3.3. Influencia de la longitud de cadena de la monocapa lipídica

En el apartado anterior se ha apuntado una posible relación entre el incremento de la hidrofília y la reducción del encogimiento de los tejidos de lana. El hecho de esclarecer los mecanismos responsables del encogimiento podría facilitar el control del área encogida.

Por otra parte, mediante los estudios de XPS hemos comprobado que el tratamiento con plasma produce la eliminación progresiva de la monocapa lipídica de la epicutícula de la lana, y a la vez se ha constatado el empeoramiento del tacto de los tejidos de lana. Este estudio podría además permitir esclarecer hasta qué punto influye la presencia / ausencia de la monocapa lipídica en las propiedades de encogimiento y suavidad de la lana.

Por ello, se ha intentado controlar el grado de hidrofília de tejidos de lana tratados con plasma mediante la incorporación de cadenas hidrocarbonadas de distinta longitud, a la superficie de las fibras.

Es sabido que las aminas secundarias y primarias reaccionan con cloruros de alcanoilo para formar amidas. El mecanismo de esta transformación es la secuencia adición-eliminación, iniciada con el ataque del nitrógeno nucleófilo de la amina sobre el carbono carbonílico del cloruro de ácido (Vollhardt 1996), como se muestra en la siguiente reacción:



A continuación, se estudia la influencia de post-tratar tejidos de lana tratados 120 s con plasma de vapor de agua con cloruros de ácido lineales con distinta longitud de cadena (de 6, 10 y 16 carbonos – a los que designaremos como C6, C10 y C16, respectivamente).

4.3.3.1. Propiedades de mojado de fibras queratínicas, poliamida 6 y tejidos de lana tratados con plasma y post-tratados con cloruros de ácido

Evaluación del ángulo de contacto en fibras queratínicas

Las fibras queratínicas no tratadas y posteriormente tratadas con cualquiera de los cloruros de ácido muestran superficies hidrófobas (*tabla 4.39*), con ángulos de contacto de avance superiores a 90° y muy similares independientemente de la longitud de cadena del cloruro de ácido aplicado.

Tabla 4.39. Valores del ángulo de contacto de avance (θ_{adv}) y de retroceso (θ_{rec}) de fibras queratínicas en función del tiempo de tratamiento con plasma de H_2O y del cloruro de ácido aplicado.

Muestra	(°)	θ_{rec} (°)
NT	$102,8 \pm 1,6$	$69,7 \pm 13,3^*$ $30,1 \pm 5,8^{**}$
Plasma H_2O 120s	$50,7 \pm 2,7$	$6,4 \pm 10,2$
NT + C6	$99,2 \pm 2,3$	$68,8 \pm 10,2^*$ $38,7 \pm 13,8$
Plasma H_2O 120s + C6	$37,1 \pm 16,2$	$3,5 \pm 5,7$
NT + C10	$95,9 \pm 3,8$	$63,2 \pm 12,1^*$ $31,1 \pm 12,7^{**}$
Plasma H_2O 120s + C10	$79,9 \pm 4,5$	$12,4 \pm 11,3$
NT + C16	$95,9 \pm 3,4$	$65,2 \pm 9,2^*$ $32,8 \pm 14,2^{**}$
Plasma H_2O 120s + C16	$81,8 \pm 3,1$	$19,3 \pm 15,5$

* Dirección "raíz-punta" de inmersión de la fibra en el líquido de mojado.

** Dirección "punta-raíz" de inmersión de la fibra en el líquido de mojado.

En cambio, la post-aplicación de cloruros de ácido a fibras tratadas con plasma revela que, en todos los casos las muestras permanecen hidrófilas, con ángulos de contacto inferiores a 90° , aunque se produce un aumento progresivo en el valor del ángulo de contacto de avance al incrementarse la longitud de cadena del cloruro de ácido aplicado. Ello se aprecia gráficamente en la *figura 4.82*.

Por otra parte, mediante el ángulo de contacto de retroceso se observa que la aplicación de cloruros de ácido en fibras no tratadas mantiene las diferencias de hidrofília entre una dirección de escama y otra. Sin embargo, tras el tratamiento con plasma y la post-aplicación de cloruros de ácido, la superficie permanece uniforme y no se registran diferencias entre las dos direcciones de escama distintas.

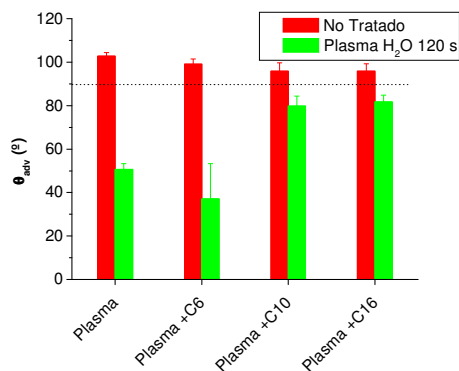


Fig. 4.82. Ángulo de contacto de avance de las fibras queratínicas en función del tratamiento de plasma y del post-tratamiento con cloruro de ácido.

La funcionalización de la superficie que se produce mediante el tratamiento de plasma aplicado, posiblemente facilita la reacción de los cloruros de ácido con la superficie de la fibra, que una vez enlazados a la superficie proporcionan, como era de esperar, hidrofobicidad creciente con la longitud de cadena hidrocarbonada creciente.

A continuación (fig. 4.83) se presenta esquemáticamente el posible mecanismo de acción del plasma sobre la monocapa lipídica y la posterior reacción con los cloruros de ácido aplicados.

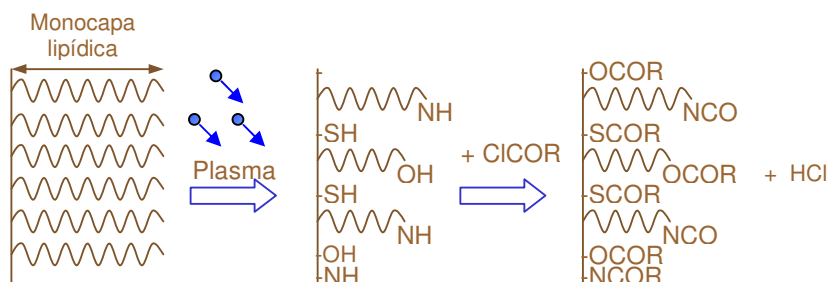


Fig. 4.83. Representación esquemática del posible modo de reacción de los cloruros de ácido con la superficie de las fibras tratadas con plasma.

Humectabilidad de los tejidos de lana

La lana no tratada, y post-tratada con cualquiera de los cloruros de ácido muestra tiempos de humectación muy largos, correspondientes a superficies hidrófobas (tabla 4.40).

Tabla 4.40. Tiempo de humectación de tejidos de punto de lana tras los distintos tratamientos con plasma y/o cloruros de ácido.

Muestra	$t_{\text{humectación}} \text{ (s)}$
NT	∞
Plasma H ₂ O 120s	0
NT + C6	∞
Plasma H ₂ O 120s + C6	19 ± 3
NT + C10	∞
Plasma H ₂ O 120s + C10	701 ± 9
NT + C16	∞
Plasma H ₂ O 120s + C16	∞

En contraste, con la post-aplicación de cloruros de ácido en tejidos de lana tratada con plasma se confirman los resultados de ángulo de contacto. Los tejidos post-tratados con longitud

de cadena de 6 y 10 carbonos permanecen hidrófilos y se observa el incremento en el tiempo de humectación con el aumento de longitud de cadena, de 0 s en la tratada únicamente con plasma, a 19 s y 701 s, en las post-tratadas con C6 y C10 respectivamente. En el caso de lana tratada con plasma y post-tratada con C16 (16 carbonos) el tiempo de humectación es muy largo.

Evaluación del ángulo de contacto en vara de poliamida 6

Al contrario que en fibras queratínicas, los ángulos de contacto crecientes en la PA6 no tratada y post-tratada con cloruros de ácido revelan una mayor interacción de estos con la poliamida (tabla 4.41), y por tanto la presencia del cloruro de ácido en la superficie. Esto es lógico si se tiene en cuenta que en este caso los grupos amino de la superficie son mucho más accesibles que en fibras queratínicas, en que la monocapa lipídica puede dificultar el acceso del cloruro de ácido a los grupos amino.

Tabla 4.41. Valores del ángulo de contacto de avance, de vara de PA6 en función del tiempo de tratamiento con plasma de H₂O y del cloruro de ácido aplicado.

Muestra	θ_{adv} (°)	θ_{rec} (°)	$\Delta\theta$ (°)
NT	71,4	15,6	55,8
Plasma H₂O 120s	34,7	8,6	46,2
Plasma H₂O 120s + C6	75,4	22,1	53,3
NT + C10	72,7	9,9	62,8
Plasma H₂O 120s + C10	89,2	18,9	70,3
NT + C16	87,6	32,1	55,5
Plasma H₂O 120s + C16	91,4	23,7	67,7

Al aplicar los cloruros de ácido en PA6 tratada con plasma la hidrofília disminuye con la longitud de cadena creciente de forma más acusada, posiblemente porque la funcionalización de la superficie por acción del plasma incrementa el rendimiento de la reacción con los cloruros de ácido.

4.3.3.2. Propiedades de tejidos de lana tratados con plasma y post-tratados con cloruros de ácido

Evaluación del grado de blanco

Del mismo modo que en los post-tratamientos con polisiloxanos, los tratamientos con cloruros de ácido no producen variaciones (<3º CIE Ganz 82) en el grado de blanco de los tejidos (*tabla 4.42*) con respecto a la lana no tratada.

Tabla 4.42. Grado de blanco CIE Ganz 82 de tejidos de lana no tratados o tratados con plasma y post-tratados con cloruros de ácido.

Grado de blanco CIE Ganz 82		
No tratado	Tratamientos	Tratado
2,72	NT + C6	4,25
5,41	Plasma H ₂ O 120s + C6	5,04
3,61	NT + C10	3,41
5,73	Plasma H ₂ O 120s + C10	5,58
2,46	NT + C16	2,85
6,57	Plasma H ₂ O 120s + C16	5,63

Resistencia al encogimiento

De forma paralela a los suavizantes aplicados en el apartado anterior, todos los tejidos de lana no tratados, tras la aplicación del cloruro de ácido e independientemente de la longitud de cadena, muestran valores de encogimiento muy elevados (alrededor del 68%) y próximos entre sí (fig. 4.84).

Al contrario, los tejidos de lana tratados con plasma de vapor de agua durante 120 s y post-tratados con cloruros de ácido muestran valores de encogimiento más bajos, correspondiendo el menor a la longitud de cadena más corta y incrementándose el encogimiento de forma progresiva con la longitud de cadena.

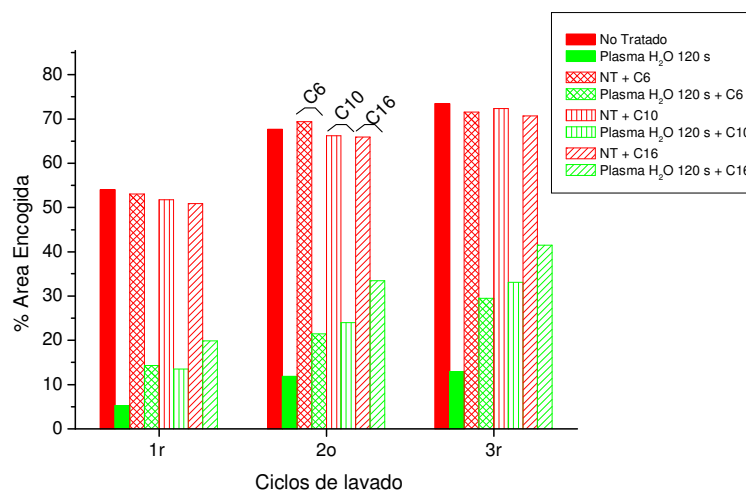


Fig. 4.84. Porcentaje de área encogida de tejidos de lana no tratados y tratados con plasma de H₂O 120 s, con los diferentes post-tratamientos con cloruros de ácido en función de los ciclos de lavado.

Si se comparan los valores de ángulo de contacto de avance con los de porcentaje de área encogida, en función del número de carbonos de la monocapa generada en la superficie por reacción con los cloruros de ácido, se obtiene la gráfica que sigue (*fig. 4.85*):

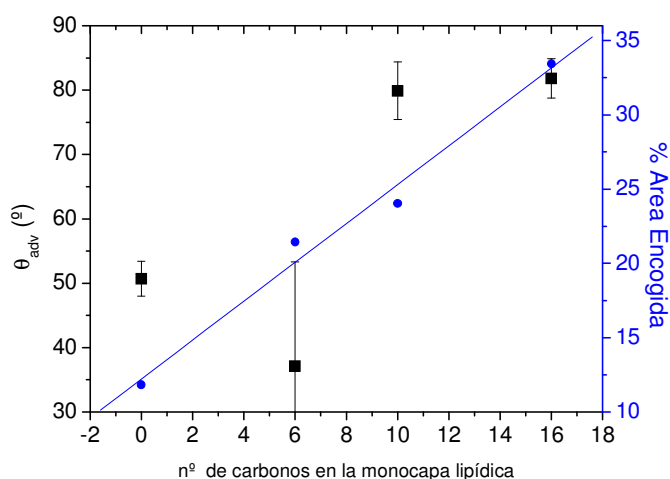


Fig. 4.85. Relación entre el ángulo de contacto de avance (θ_{adv}) y el porcentaje de área encogida en función del número de carbonos teóricamente presente en la superficie, emulando la monocapa lipídica.

En ella se observa la relación de ambos parámetros con el número de carbonos en la monocapa lipídica. El encogimiento muestra un incremento lineal con el número de carbonos de la capa lipídica (con $r=0,992$), y aunque con una correlación algo más baja, el ángulo de contacto también muestra claramente la misma tendencia.

La *figura 4.85* confirma la hipótesis planteada en el apartado anterior, de manera que podemos suponer que en tejidos tratados con plasma y post-tratados con productos de características similares entre sí, “a mayor hidrofília, menor encogimiento”.

Variaciones del Tacto

Se obtuvo muy buena correlación entre la longitud de cadena y la mejora del tacto de las muestras de lana (*fig. 4.86*), puesto que los panelistas evaluaron que las muestras tratadas con plasma y post-tratadas con cloruros de ácido eran tanto más suaves cuanto más larga la cadena, en el siguiente orden:

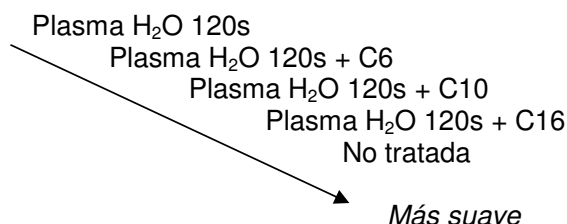


Fig. 4.86. Clasificación de los tejidos con los distintos tratamientos en función de su suavidad promedio.

4.3.3.3. Alteraciones topográficas producidas por la post-aplicación de cloruros de ácido en lana tratada con plasma

En la *figura 4.87* se observa que mientras que en la lana no tratada la deposición de C6 y C10 no es muy buena, con presencia de zonas oscuras similares a las observadas en algunos polisiloxanos (*fig. 4.87 a y b*) y que pueden indicar

mala deposición o mala adhesión, mientras que la aplicación de C16 es más uniforme.

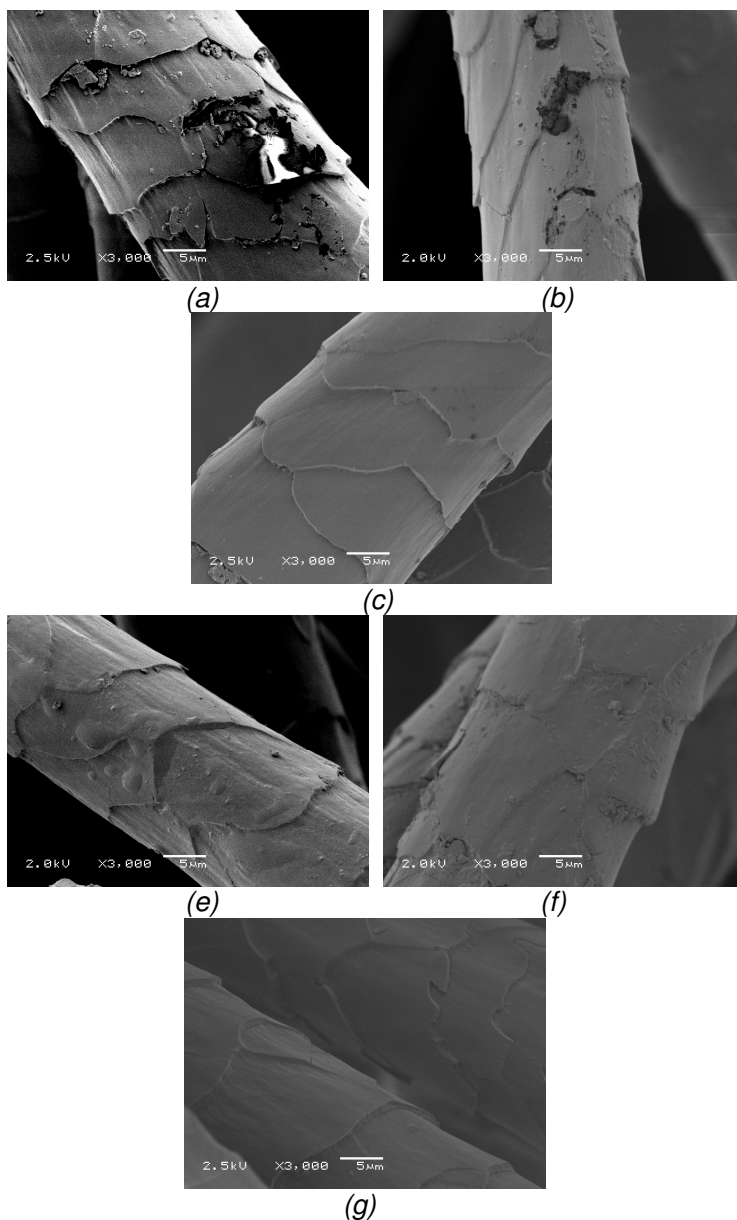


Fig. 4.87. Microfotografías de lana (a) No tratada + C6, (b) NT + C10, (c) NT + C16, (d) tratada con plasma de H_2O 120s + C6,

(e) tratada con plasma de H_2O 120s + C10 y (f) tratada con plasma de H_2O 120s + C16.

Tras el tratamiento con plasma (Fig. 4.87 d e y f), se puede confirmar la presencia de los cloruros de ácido en la superficie mediante SEM, observándose una deposición más uniforme en la superficie, promovida por la mejora de adhesión y mayor número de grupos reactivos tras el tratamiento con plasma.

La aplicación de cloruros de ácido en superficies de lana no tratada no produce diferencias en su mojabilidad ni en su área encogida, aunque por SEM se ha confirmado la presencia de una capa en la superficie. Por tanto, se puede asumir que la influencia de la monocapa lipídica de la epicutícula es aún muy importante.

Tras la eliminación parcial de la monocapa lipídica mediante el tratamiento con plasma, la post-aplicación de los cloruros de ácido produce superficies hidrofílicas que muestran tiempos de humectación más largos a medida que la longitud de cadena del cloruro de ácido aplicado aumenta. Además, el área encogida aumenta con la longitud de cadena creciente del cloruro de ácido aplicado, mostrando una relación entre la hidrofília superficial de las fibras y el encogimiento de los tejidos. A mayor hidrofília, mayor resistencia al encogimiento. Además, la evaluación del tacto reveló que cuanto mayor es la longitud de la cadena hidrocarbonada, mejor es la suavidad percibida.

Les études effectuées dans le cadre de cette thèse nous ont conduit aux conclusions générales qui suivent :

- On a pu mettre en évidence, pour la première fois, que les principales espèces responsables de l'action du plasma sur les tissus sont les espèces stables du plasma, c'est à dire les atomes N ou O en fonction du gaz précurseur.
- Nous avons montré qu'il est possible d'utiliser des fibres et tissus de laine lavés avec des composés tensioactifs dans les traitements effectués par plasma, évitant ainsi l'utilisation de dissolvants organiques dans la préparation des échantillons.
- Nous avons confirmé qu'il est possible d'appliquer un traitement par plasma à des tissus de laine et lambswool teints en fin de procédé, permettant l'intégration de cette étape dans une chaîne industrielle de traitement textile.
- Nous avons également montré qu'il existe une corrélation entre l'augmentation des propriétés hydrophiles de la surface des fibres et la réduction du rétrécissement des tissus de laine, ce qui ouvre de nouvelles possibilités pour mieux comprendre et contrôler ce phénomène.

- Le plasma confère des propriétés hydrophiles à la surface du polyamide 6, et, en fonction du gaz de plasma, les groupes hydrophiles créés en surface peuvent être préférentiellement de nature acide ou basique.

Ces conclusions peuvent être approfondies comme suit :

- Le traitement par plasma de vapeur d'eau des fibres kératines produit une augmentation du caractère hydrophile de la surface, fonction du temps de traitement. Cette propriété diminue au cours du temps après traitement plasma (vieillissement).
- Des traitements de plus de 300 s. en plasmas d'H₂O ou O₂ génèrent des microcratères à la surface des fibres de laine. Cependant, la petite taille de ces cratères n'altère en rien la couleur des échantillons teintés.
- Nous avons établi que les conditions optimales pour le traitement en plasma RF de tissus de laine et lambswool teintés sont des plasmas d'H₂O d'une durée de 120 s. à 100 W de puissance injectée et 100 Pa de pression.
- Pour la première fois nous avons effectué un traitement de tissus de laine dans une post-décharge micro-onde et montré son efficacité sur les propriétés hydrophiles de la surface des fibres kératines et sur le rétrécissement des tissus dû à l'élimination progressive de la monocouche lipidique et la génération de groupes hydrophiles.

Le rétrécissement des tissus de laine (aire de tissu rétréci) diminue de manière exponentielle avec le temps de traitement en post-décharge, ainsi qu'avec le pourcentage d'oxygène atomique à la surface des tissus (déterminé par XPS).

- L'angle de contact sur fibres kératines aussi bien que le rétrécissement des tissus de laine diminuent avec l'ajout d'O₂ en post-décharge (N₂, N₂-25%O₂ ou O₂).
- On a montré une efficacité équivalente des traitements de plasma ou post-décharge sur la réduction du rétrécissement des tissus de laine et l'augmentation du caractère hydrophile de la surface des fibres kératines. En post-décharge, il faut des temps de traitement plus longs pour obtenir des résultats similaires.
- Le traitement par plasma est applicable à des tissus de laine et lambswool teints.
- Les traitements par plasma RF aussi bien que ceux en post-décharge détériorent le rendu tactile des tissus de laine, ce qui pourrait être attribué à la réduction de la longueur des monocouches lipidiques et/ou à la modification chimique de la surface.
- Les tissus teints, traités par plasma et avec n'importe quels post-traitements (chitosan et/ou assouplissement) présentent un caractère hydrophile, ne présentent pas de

variations de couleur importantes. Les tissus gardent leur couleur, ne déteignent pas et ne pluchent pas. Qui plus est, les tissus de laine et lambswool teintés traités par plasma, plasma + chitosan, et plasma + chitosan + assouplissant, ne présentent pas d'augmentation du rétrécissement. Cependant, le rendu au toucher n'est pas optimal pour envisager une commercialisation.

- La combinaison plasma et polysiloxanes modifiés, RI ou RA, permet de conserver le caractère hydrophile de la surface des fibres kératines traitées par plasma, ainsi que de réduire le rétrécissement entre 53% et 63% respectivement par rapport aux tissus non traités, avec une amélioration importante du rendu tactile des tissus.
- Nous avons démontré qu'il existe une corrélation entre l'augmentation du rétrécissement et celle de l'angle de contact en fonction du nombre de carbones de la monocouche lipidique. Ceci confirme que, sur des tissus de laine traités par plasma et post-traités avec des produits équivalents, plus la surface est hydrophile, plus le rétrécissement est faible.
- Le traitement du polyamide 6 par plasma entraîne une augmentation du caractère hydrophile de la surface avec un degré différent en fonction du gaz employé et du temps de traitement.

- Le stockage des échantillons à l'air ambiant après le traitement par plasma entraîne une réduction du caractère hydrophile de la surface (maximal sur la polyamide 6 traitée en plasma d'azote). Nous avons montré que, dans certains cas, par immersion dans l'eau, il est possible de récupérer les propriétés hydrophiles des échantillons traités par plasma et vieillis.
- Dans certaines conditions, le plasma produit un effet net d'élimination de matière à la surface du polyamide 6, avec formation de microcratères qui montrent dans certains cas une géométrie spécifique en surface.
- Les études de teinture des tissus de microfibres de polyamide 6 avec le colorant Acid Red 27 ont montré que le plasma d'eau ou d'oxygène produit un léger accroissement de la vitesse de teinture.
- Après le traitement par plasma, le dépôt de chitosan sur la polyamide 6 est essentiel, augmentant le caractère hydrophobe de la surface et diminuant légèrement la vitesse de teinture des tissus de polyamide 6 traités par plasma et post-traités avec chitosan.
- Nous avons montré l'efficacité du traitement en post-décharge plasma sur la modification chimique des surfaces de polyamide 6. Le traitement par post-décharge augmente le caractère hydrophile par génération des nouveaux

groupes en surface, et dans certaines conditions altère la topographie de la surface par gravure.

Conclusiones

Los estudios efectuados en el desarrollo de la presente Tesis Doctoral han permitido establecer las siguientes conclusiones generales:

- *Se ha podido esclarecer, por primera vez, que las principales especies responsables de la acción del plasma sobre los tejidos, son las especies estables del plasma, como átomos de N u O dependiendo del gas generador de la descarga.*
- *Es viable utilizar fibras y tejidos de lana lavados con tensioactivo en los estudios de tratamientos con plasma, evitando así el uso de disolventes orgánicos en la preparación de las muestras.*
- *Se ha constatado que es posible aplicar los tratamientos con plasma en tejidos de lana y lambswool teñidos como proceso de acabado, posibilitando su inserción en una cadena industrial de acabado de tejidos.*
- *Se ha mostrado que existe una correlación entre el aumento en la hidrofília de la superficie de las fibras y la reducción del encogimiento de los tejidos de lana, abriendo nuevas vías al control de este fenómeno.*
- *El plasma proporciona hidrofília a la superficie de la poliamida 6, y en función del tipo de gas utilizado para generar el plasma los grupos hidrófilos generados pueden ser preferentemente de naturaleza ácida o básica.*

Dichas conclusiones se pueden desglosar en los siguientes puntos:

- *El tratamiento con plasma de vapor de H₂O en fibras queratínicas produce un incremento en la hidrofília de la superficie, dependiente del tiempo de tratamiento. Dicha propiedad disminuye con el tiempo transcurrido tras el tratamiento con plasma en un proceso denominado envejecimiento.*
- *Tratamientos a partir de 300 s con plasma de H₂O o de O₂ generan microcráteres en la superficie de las fibras de lana, que por su escaso diámetro no alteran el color de las muestras previamente teñidas.*
- *Se ha establecido que las condiciones optimizadas para el tratamiento con plasma de radiofrecuencia de tejidos de lana y lambswool previamente teñidos consisten en utilizar plasma de vapor de H₂O a 100 W y 100 Pa durante 120 s.*

- *Por primera vez se ha realizado el tratamiento de tejidos de lana en la post-descarga del plasma, demostrando su efectividad en el incremento de hidrofília de la superficie de las fibras queratínicas así como en la reducción del encogimiento de los tejidos, a causa de la eliminación progresiva de la monocapa lipídica y la generación de grupos hidrófilos.*
- *El encogimiento de tejidos de lana disminuye exponencialmente con el tiempo de tratamiento en post-descarga, a la vez que el porcentaje de O introducido en la superficie aumenta exponencialmente.*
- *Se ha observado que tanto el ángulo de contacto de las fibras queratínicas como el encogimiento de los tejidos de lana tienden a disminuir en función del porcentaje de O₂ creciente en post-descargas de N₂, N₂-25%O₂ u O₂.*
- *Se ha mostrado la eficacia equivalente de los tratamientos de plasma y los de post-descarga en la reducción del encogimiento de los tejidos de lana y en el incremento de hidrofília de la superficie de fibras queratínicas, aunque en tratamientos en post-descarga es necesario mayor tiempo de tratamiento para conseguir resultados similares que en plasma directo.*
- *Se ha mostrado que el tratamiento de plasma es aplicable a tejidos de lana y lambswool teñidos.*
- *Tanto los tratamientos con plasma como en post-descarga empeoran el tacto de tejidos de lana, lo que podría atribuirse a la modificación química de la superficie y/o a la reducción de longitud de cadena de los ácidos grasos de la monocapa lipídica.*
- *Los tejidos teñidos, tratados con plasma y con cualquiera de los post-tratamientos aplicados (quitosano y/o suavizado) son hidrófilos, no experimentan variaciones de color relevantes y su solidez al lavado y su pilling mejoran. Además, los tejidos de lana y lambswool teñidos y tratados con plasma, plasma + quitosano, y plasma + quitosano + suavizados son resistentes al encogimiento. Sin embargo, y a pesar del suavizado aplicado, su tacto no es óptimo para la comercialización.*
- *Con la aplicación combinada de plasma y polisiloxanos modificados, RI o RA, que permiten conservar el carácter hidrófilo de la superficie de las fibras, se ha conseguido reducir el encogimiento entre el 53% y el 63% respectivamente, con respecto a la lana no tratada, con mejoras importantes en el tacto de los tejidos.*

- *La longitud de cadena de la monocapa lipídica afecta al tacto, a la hidrofília y al encogimiento de los tejidos, y se ha demostrado que existe una correlación entre el incremento del encogimiento y el del ángulo de contacto con el número de carbonos creciente de la capa lipídica. Ello confirma que, en tejidos tratados con plasma y post-tratados con productos de características similares entre sí, “a mayor hidrofília, menor encogimiento”.*
- *El tratamiento de poliamida 6 con plasma produce el aumento de la hidrofília de la superficie, en distinto grado en función del gas generador del plasma y del tiempo de tratamiento.*
- *El almacenamiento de las muestras en aire ambiente tras el tratamiento con plasma produce la disminución de la hidrofília, que es máxima en poliamida 6 tratada con plasma de nitrógeno. Se ha demostrado que, en determinados casos, es posible recuperar las propiedades de hidrofília de muestras tratadas con plasma y envejecidas por inmersión en agua durante 6 horas.*
- *En determinadas condiciones, el plasma produce un claro efecto de eliminación de material de la superficie de la poliamida 6, con formación de microcráteres que en algunos casos parecen disponerse con una cierta geometría en la superficie.*
- *En el estudio de la tintura de tejidos de microfibras de poliamida 6 con el colorante Acid Red 27, se ha constatado que el tratamiento con plasma de H_2O u O_2 produce un ligero incremento en la velocidad de tintura.*
- *Tras el tratamiento con plasma, la deposición de quitosano en poliamida 6 es mayor, aumentando la hidrofobicidad de la superficie y reduciendo ligeramente la velocidad de tintura de los tejidos de poliamida 6 tratados con plasma y post-tratados con quitosano.*
- *Se ha mostrado la eficiencia del tratamiento en post-descarga de plasma para modificar químicamente superficies de poliamida 6, incrementando su hidrofília, generando nuevos grupos en la superficie, y en determinadas condiciones, alterando la topografía de la superficie por efecto de la ablación.*

Adamson A. (1990) The Solid-liquid Interface Contact Angle en Adamson A. (Ed.) *Physical Chemistry of Surfaces*, John Wiley and Sons (New York), pp. 379.

Anderson F.R., Holland V.F. (1960) Ion-Bombardment Etching of Synthetic Fibers. *J. Applied Physics* **31**, 1516-1518.

Bahmani S.A., East G.C., Holme I. (2000) The application of chitosan in pigment printing. *J. Soc. Dyers Colourists* **116**, 94-99.

Baird K. (1962) *Textile Res. J.* **32**, 419-421.

Baird K. (1967) Hygral expansion in wool fabrics *Wool Sci. Rev.* **31**, 12-31.

Berg J.C. (1993) Role of Acid-Base Interactions in Wetting and Related Phenomena en Berg J.C. (Ed) *Wettability* Marcel Dekker Inc. (New York) pp. 75-148.

Bertran E., Costa J., Sardin G., Campmany J., Andújar J.L., Canillas A. (1994) Effects of plasma processing on the microstructural properties of silicon powders. *Plasma Sources Sci. Technol.* **3**, 348-354.

Billica H.R., Van Veld R.D. (1975) Scanning Electron Microscopy en Schick M.J. (Ed) *Surface Characteristics of Fibers and Textiles*. Marcel Dekker Inc. (New York) **1**, 295-327.

Boenig H.V. (1982) *Plasma Science and Technology* Hanser (Ed.), Cornell University Press (London).

Boenig H.V. (1984) Applications of Low-Temperature Plasma Technology en Boenig H.V. (Ed) *Advances in Low-Temperature Plasma Chemistry, Applications*. Technomic Publishing Company (Pensylvannia).

Bose A. (1993) Wetting by Solutions en Berg J.C. *Wettability*., Marcel Dekker Inc. (New York) pp. 149-181.

Brack N., Lamb R., Pham D., Turner P. (1999) Effect of water at elevated temperatures on wool fibre surface *Surf. Interface Anal.* **27**(12) 1050-1054

Brown M.E. (1988) *Thermal analysis: Techniques and Applications* Chapman y Hall (New York).

Byrne G.A., Brown K.C. (1972) Modifications of textiles by glow-discharge reactions. *Journal of the Society of Dyers and Colourists* **88**, 113-117.

Camacho J., (2003) Estudio mediante espectrometría cuadrupolar de masas (QMS) de los efectos de plasmas en muestras de lana. *Revista de Química Textil.* **163**, 10-31.

Canal J.M., Navarro A., Juliá M.R., Rodríguez C. (1999) Fijación de Quitosano sobre Fibras Celulósicas a partir de Biopolímero en Disolución y por Proceso de Coagulación. *Revista de Química Textil* **141**, 26-34.

Canal J.M., Patiño A., Canal C., Rodríguez C., Caballero G., Navarro A. (2005) Influence of Enzymatic Cotton Treatments on its Reactive Dyeing Behaviour. *Enzyme Microbial Tech.* (aceptado).

Canal J.M., Rodríguez C., Caballero G., Juliá M.R. (1998) Chitosan Boosts Dyeing Efficiency. *International Dyer* **183**, 16-24.

Carrión F.J., Serra M. (1997) Estructura y propiedades de los suavizantes textiles de organosiloxano (silicona). *Boletín Intexter* **112**, 61-66.

Carter (1944) *Chem. Eng. News* **22**, 44.

Cednäs M. (1961) *J. Text. Inst., Trans.* **52**, 251-271.

Chapman B. (1980) *Glow Discharge Processes*, en John Wiley & Sons (New York).

Cook J.G. (1984) *Handbook of Textile Fibres II: Man-Made Fibres* en Merrow Publishing Co. Ltd. (Inglaterra) **5**, 192-327.

Czerwiec T., Gavillet J., Belmonte T., Michel H., Ricard A. (1998) Determination of O atom density in Ar-O₂ and Ar-O₂-H₂ flowing microwave discharges, *Surface and Coatings Technology* **98**, 1411-1415.

Erra P., Jovancic P., Molina R., Jovic D., Julia M.R. (2003) Study of Surface Modification of Wool Fibres by Means of SEM, AFM and Light Microscopy, en Mendez-Vilas A. (Ed.) *Science, Technology and Education of Microscopy: an Overview*, Formatex (Badajoz), Vol. **1**, pp. 549.

Erra P., Molina, R., Jovic, D., Julia, M.R., Cuesta, A., Tascon, J.M.D. (1999) Shrinkage Properties of Wool Treated with Low Temperature Plasma and Chitosan Biopolymer. *Textile Res. J.*, **69**, 811-815.

European IPPC Bureau (2003). *IPPC Reference Document on Best Available Techniques for the Textile Industry*. European Comission, Directorate General JRC (Sevilla) pp. 624.

Extrand C.W., (2002) Water Contact Angles and Hysteresis of Polyamide Surfaces. *J. Colloid Interface Sci.* **248**, 136.

Feughelman M. (1997) *Mechanical properties and structure of alpha-keratin fibres: wool, human hair and related fibres*. Feughelman M. (Ed.) University of New South Wales Press (Sidney).

Fiber Economic Bureau (1998)

<http://www.technica.net/NF/NF1/efibrechimiche.htm>

Forsström D., Terselius B. (1999) Thermo oxidative stability of polyamide 6 films I. Mechanical and chemical characterisation. *Polymer Degradation and Stability* **67**, 69-78.

Fraser R.D.B., McRae T.P., Rogers, G.E. (1972) *Keratins, their composition, structure and biosynthesis*. Charles C. Thomas (Illinois).

Gacén I. (2004) *Modificación de la estructura fina de las fibras de PET en el termofijado y su tintura posterior. Tintura competitiva de sustratos termofijados a tinturas vecinas*. Tesis Doctoral, DETIP-UPC (Terrassa).

Gacén J. (1986) *Fibras de Poliamida*. UPC (Terrassa).

Gacén J., Cayuela D., Tzvetkova M. (2005) *Caracterización de la estructura fina de las fibras de poliamida: tiempo crítico de disolución de hilos de nylon 6*. *Revista de Química Textil* **176**, 36-45.

Gaillard M. (2000) Effet d'une post-décharge d'oxygène en flux sur le dégraissage de surfaces métalliques. Tesis Doctoral, CPAT – Université Paul Sabatier (Toulouse).

Gengenbach T.R., Griesser H.J. (1999) Post-deposition ageing reactions differ markedly between plasma polymers deposited

from siloxane and silazane monomers. *Polymer* **40**, 5079-5094.

Greenhalgh G.H.M., Johnson A., Peters R.H. (1962) Some observations on the overdyeing of nylon with aggregated acid dyes *J. Soc. Dyers and Colourists* **78** (7) 315-321.

Hesse H., Thomas H., Höcker H. (1995) Zero-AOX shrinkproofing treatment for wool top and fabric. 1. Glow discharge treatment *Textile Res. J.* **65**(6), 335-361.

Hirano Y. (1984) *Sen'i Kikai Gakkaishi* **37**, 131.

Hüttinger K.J., Höhmann-Wien S., Krekel G. (1992) A method for the determination of the acid-base interactions and the work of adhesion at a solid-liquid interface *J. Adhesion Sci. Technol.* **6** (3), 317.

Jocic D., Julia M.R., Erra P. (1997) Application of chitosan/nonionic surfactant mixture to wool assessed by dyeing with reactive dye. *J. Soc Dyers Colourists* **113**, 25-31.

Jocic D., Vilchez S., Topalovic T., Navarro A., Julia M.R., Erra P. (2005) Chitosan/acid dye interactions in wool dyeing system. *Carbohydrate Polymers* **60** (1), 51-59.

Johnson R.E., Dettre R.H. (1993) Wetting of Low-Energy Surfaces en Berg J.C. *Wettability*. Marcel Dekker Inc. (New York) pp.1-73.

Juliá M.R., Cot M., Erra P., Jovic D., Canal J.M. (1998) The Use of Chitosan on Hydrogen Peroxide Pre-treated Wool. *Textile Chemist and Colorist* **30**:78.

Julià M.R., Pascual E., Erra P. (2000) Influence of the molecular mass of chitosan on shrink-resistance and dyeing properties of chitosan-treated wool. *J. Society Dyers Colourists* **116**: 62-67.

Kamath Y.K., Dansizer C.J., Wergmann H.D. (1978) Wetting behaviour of human hair fibres. *J. Appl. Polymer Science* **22**, 2295-2306.

Kamath, Y.K., Dansizer C.J., Wergmann H.D. (1977) Wettability of keratin fiber surfaces. *J. Soc. Cosmetic Chem.* **28**, 273-284.

Kan C.W., Chan K., Yuen C.W.M., Miao M.H. (1998a) Surface properties of low-temperature plasma treated wool fabrics. *J. Mat. Proc. Tech.* **83**(1-3), 180-184.

Kan C.W., Chan K., Yuen C.W.M., Miao M.H. (1998b) The effect of low-temperature plasma on the chrome dyeing of wool fibre. *J. Mat. Proc. Tech.* **82**, 122-126.

Kan C.W., Chan K., Yuen C.W.M., Miao M.H. (1999) Low temperature Plasma on Wool substrates: The Effect of the Nature of the Gas. *Textile Res. J.* **69**, 407-416.

Kang E.T., Tan K.L., Kato K., Uyama Y., Ikada Y. (1996) Surface modification and functionalization of polytetrafluoroethylene films. *Macromolecules* **29** (21): 6872-6879

Kim M.S., Kang T.J. (2002) Dimensional and Surface Properties of Plasma and Silicone Treated Wool Fabric. *Textile Res. J.* **72**, 113-120.

King N.L.R., Bradbury J.H. (1968) Chemical Composition of Wool. V. Epicuticle. *Aust. J. Biol. Sci.* **21** (2), 375. 21 (2): 375-&.

Kobayashi S., et al. (1995) The Effect of Sputter Etching on the Surface Characteristics of Dyed Aramid Fabrics. Journal of the Society of Dyers and Colourists. **111**: 72-76.

Kobayashi S., et al. (1995) Change in Color of Dyed Aramid Fabrics by Sputter Etching. *J. Soc. Dyers Colourists* **111**, 111-114

Koch P.A. (1997) Polyamide Fibres. *Chemical Fibers International* **47**, 442-462.

Koo K., et al. (1993) Adhesive Properties of Plastic Films Treated with Sputter Etched of Low Temperature Argon Plasma. Sen-i-Gakkaishi. **49**, 137-142.

Kopke V. (1972) Reversible and Irreversible Changes in Wool Fibers *J. Text. Inst.* **63**(4), 191-207.

Le C.V., Ly N.G., Stevens M.G. (1996) Measuring the contact angles of liquid droplets on wool fibers and determining surface energy components. *Textile Res. J.* **66**, 389-397.

Lee K.S., Pavlath A.E. (1975) *The effect of gas composition on wool in an electric glow discharge*. 5th International Wool Textile Research Conference.

Lee S.H., Lee C.S., Kim B.G., Kim Y.K. (2004) *Surface characterisation and a lift-off process of a fluorocarbon thin film for micro protein patterning*.

http://plaza.snu.ac.kr/~micro/member/lshpaper/TAS03_SHLee.pdf

Liu X., Wang L., Wang X. (2004) Evaluating the Softness of Animal Fibers. *Textile Res. J.* **74**(6), 535-538.

Lowe J. (1976) Wira Report: Polyamide Fibers - Their Types, Properties and Processing in Wool Blends. Wira Report (Leeds) 1-14.

Maclaren J.A., Milligan B. (1981) The Chemical Reactivity of the Wool Fibre. *Wool Science*.

Mackenzie R.C. (1979) *Termochim. Acta* **28** p.1

Makinson K.R. (1975) Surface Properties of Wool Fibers en Schick M.J. *Surface Characteristics of Fibers and Textiles*. Marcel Dekker Inc. (New York) **1**, 109-164.

Mehta R.D., Combs R. (1997) Coverage of immature cotton neps in dyed fabrics using chitosan aftertreatment. *American Dyestuff Reporter* **87**(7), 43-44.

Merel P., Tabbal M., Chaker M., Moisan M., Ricard A. (1998) Influence of the field frequency on the nitrogen atom yield in the remote plasma of an N-2 high frequency discharge *Plasma Sources Sci.Tech* **7**(4): 550-556.

Mittal K.L., Pizzi A. (1999) *Adhesion Promotion Techniques*. Marcel Dekker, Inc. (New York).

Molina R. (2002a) *Caracterización Superficial de Fibras Queratínicas Tratadas con Plasma de Baja Temperatura*. Departament de Física Aplicada i Òptica, Universitat de Barcelona (Barcelona).

Molina R., Canal C., Bertran E., Tascón J.M.D., Erra P., (2005) Low temperature plasma modified wool fabrics: surface studies by SEM, en Mendez-Vilas A. y Labajos-Broncano L. (Ed.) *Current Issues on Multidisciplinary Microscopic Research and Education*. Formatex Microscopy Book Series (Badajoz), Vol. 2, pp. 242-249.

Molina R., Comelles F., Julia M.R., Erra P. (2001) Chemical Modifications on Human Hair Studied by Means of Contact Angle Determination. *J. Colloid Interface Sci.* **237**, 40-46

Molina R., Jovancic P., Comelles F., Bertran E., Erra P. (2002b) Shrink-resistance and wetting properties of keratin fibres treated by glow discharge. *J. Adhesion Sci. Technol.* **16**, 1469-1485.

Molina R., Jovancic P., Jovic D., Bertran E., Erra P. (2003) Surface characterization of keratin fibres treated by water vapour plasma. *Surf. Interface Anal.* **35**, 128-135.

Monna V., Ricard A. (2001) Emission spectroscopy of Ar-H₂ plasma *Vacuum* **61**, 409-412.

Montes Morán, M.A. (1997) *Modificación de fibras de carbono mediante plasma: efecto de las propiedades superficiales e interfaciales*. Tesis Doctoral, (Oviedo).

Morra M., Occhiello E., Garbassi F. (1993) The Effect of Plasma-deposited Siloxane Coatings on the Barrier Properties of HDPE. *J. Appl. Polym. Sci.* **48** (8), 1331-1340.

Morra M., Occhiello E., Garbassi F. (1988) Contact Angle Hysteresis in Oxygen Plasma Trated Poly(tetrafluoroethylene). *Langmuir* **5**, 876.

Munden A.R. (1976). Polyamide Fibers en Munden A.R. (Ed.) *Fibers From Synthetic Polymers*. University Microfilms International (USA) 414-435.

Nakamatsu J., Delgado-Aparicio L.F., Da Silva R., Soberón F. (1999) Ageing of plasma-treated poly(tetrafluoroethylene) surfaces. *J. Adhesion Sci. Technol.* **13**, 753-761.

Negri A.P., Cornell H.J., Rivett D.E. (1993a) A model for the surface of keratin fibers. *Textile Res. J.* **63**, 109-115.

Negri A.P., Cornell H.J., Rivett D.E. (1993b) The modification of the surface diffusion barrier of wool *J. Soc. Dyer Colorists* **109**, 296-301.

Nogués B., Soler J., Valdeperas J. (1989) Suavizantes catiónicos: Nuevas posibilidades para la década de los noventa *Revista de Química Textil* **94**, 76-94

Okuno T., Yasuda T., Yasuda H. (1992) Effect of crystallinity of PET and nylon-66 fibers on plasma-etching and dyeability characteristics. *Textile Res. J.* **62**, 474-480.

Paredes J.I., Martínez-Alonso A., Tascón J.M.D. (2003) Atomic scale scanning tunneling microscopy study of plasma-oxidized ultrahigh-modulus carbon fiber surfaces *J. Colloid Int. Sci.* **258** 276-282.

Pascual E., Julià M.R. (2001) The role of chitosan in wool finishing. *J. Biotechnology* **89**, 289-296.

Pascual E., Muñoz I., Julià M.R. (2001) *Alternativa ecológica a los tratamientos convencionales para conferir inencogibilidad a la lana*, Actas del 2001 Int. Textile Congress (Terrassa).

Pelletier A., Lemire I., Sygusch J., Chornet E., Overend R.P. (1990) Chitin/chitosan transformation by thermomechanical treatment including characterization by enzymatic depolymerization. *Biotechnology and Bioengineering* **36**, 310-315.

Peters (1945) Nylon fibre – a study of the mechanism of the dyeing process with acid dyes. *J. Soc. Dyers and Colourists* **61** (4): 95-100.

Prevorsek D.C., Butter R.H., Kwon Y.D., Lamb G.E.R., Sharma R.K. (1977) Influence of fiber properties on wrinkling behaviour of fabrics. 7. Effects of morphology on fiber properties. *Textile Res. J.* **47** (2): 107-126.

Puchta R., Krings P., Sandkühler P. (1993) A New Generation of Softeners. *Tenside Surf. Det.* **30**(3), 186-191.

Rakowski W., Bartos K., Zawadzki J. (1983) Changes in the whiteness of wool fabrics caused by low-temperature plasma treatment. *Prace-Institutu-Wlokiennictwa.* **33**, 115-131.

Rakowski W. (1995) *Plasma treatment of wool: from lab curiosity to industrial reality* Actas del 9th Int. Wool Res. Conf. Biella (Italia) **4** 359-368.

Rakowski W., Okoniewski M., Bartos K., Zawadzki J. (1982) Plasma Treatment of Textiles - Potential Application and Future Prospects. *Melliand Textilberichte - Int. Textile Reports*. **11**, 301-308.

Ricard A. (2004) Présentation physique des plasmas hors équilibre en *Applications Innovantes des Plasmas Hors Equilibre*, Ed. Ecrin (Paris).

Ricard A., Czerwec T., Belmonte T., Bockel S., Michel H. (1999) Detection by emission spectroscopy of active species in plasma-surface processes. *Thin Solid Films*. **341**, 1-8.

Ricard A., Monna V., Mozetic M. (2003) Production of O atoms in Ar-O₂ and N₂O₂ microwave flowing post-discharges. *Surface and Coatings Tech.* **174-175**, 905-908.

Ricard A., Nouvellon C., Konstantinidis S., Duachot J.P., Wautelet M., Hecq M. (2002) Density and temperature in an inductively amplified magnetron discharge for titanium deposition. *J. Vac. Sci. Technol. A* **20**(4), 1488-1491.

Rodríguez C. (1998) *Curso de Aprestos y Acabados* EUETIT-UPC

Rouette H.K. (2001) *Encyclopedia of Textile Finishing*. Springer Verlag (Berlin).

Ryu J., Wakida T., Takagishi T. (1991) Increase of color depth of black-dyed wool and silk fabrics by low temperature plasma treatment *Sen-I Gakkaishi* **47**(11), 612-616.

Ryu J.M., Dai J., Koo K., Wakida T. (1992) The Effect of Sputter Etching on the Surface Characteristics of Black-Dyed Polyamide Fabrics. *J. Soc. Dyers Color.* **108**, 278-282.

Schmidlin (1963) *Preparation and dyeing of shinthetia fibers*. Reinhold (New York) pp. 170.

Shyr T.W., Lai S.S., Lin J.Y. (2004) New Approaches to Establishing Translation Equations for the Total Hand Value of Fabric. *Textile Res. J.* **74**(6), 528-534.

Shyr T.W., Lin J.Y., Lai S.S. (2004) Approaches to Discriminate the Characteristic Generic Hand of Fabrics. *Textile Res. J.* **74**(4), 354-358.

Tusek L., Nitschke N., Werner C., Stana-Kleinschek K., Ribtisch V. (2001) Surface characterisation of NH₃ plasma treated polyamide 6 foils. *Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* **195**, 81-95.

Van Luyen D., Rossbach V. (1992) Chitin and chitosan: potential fiber raw material. *Technical Textiles* **35**, 12-15.

Vasina P., Kudrle V., Talsky A., Botos P., Mrazkova M., Masko M. (2004) *Plasma Sources Sci.Tech.* **13**, 668.

Viera G., Costa J., Compte F.J., García-Sanz E., Andújar J.L., Bertran E. (1999) Accurate electrical measurements for in situ diagnosis of RF discharges in plasma CVD processes. *Vacuum*. **53**: 1-5.

Vilchez S., Jovancic P., Manich A.M., Julià M.R., Erra P., J. (2005) Chitosan Application on Wool Prior to Enzymatic Treatment. *Appl. Pol. Sci.* (Aceptado).

Vilchez S., Navarro A., Jovic D., Erra P. (2001) Estudio de procesos de tintura de lana tratada con plasma y/o quitosano, *Revista de Química Textil* **155**, 54-62 .

Vickerstaff (1954) *Physical Chemistry of Dyeing*, Interscience (New York) pp.451.

Villegier S. (2004) *Optimisation d'une post-décharge de N₂-O₂ en vue d'une application à un procede de stérilisation*. Tesis Doctoral, Univ. Toulouse III, Paul Sabatier (Toulouse).

Vogler E.A. (1993) Interfacial Chemistry in Biomaterials Science en Berg J.C. (Ed.) *Wettability* Marcel Dekker Inc. (New York) pp. 183-250.

Vollhardt K.P.C., Schore N.E. (1996) *Química Orgánica* 2º Ed. Ediciones Omega (Barcelona).

Wakida T., Cho S., Choi S., Tokino S., Lee M. (1998) Effect of low temperature plasma treatment on color of wool and nylon 6 fabrics dyed with natural dyes. *Textile Res. J.* **68**, 848-853.

Wakida T., Lee M., Sato Y., Ogasawara S., Ge Y., Niu S. (1996) Dyeing properties of oxygen low-temperature plasma-treated wool and nylon 6 fibres with acid and basic dyes. *J. Soc. Dyers Color.* **112**, 233-236.

Wakida T., Tokino S. (1996) Surface Modification of Fiber and Polymeric Materials by Discharge Treatment and Its Application to Textile Processing. *Indian J. Fiber Textile Res.* **21**(1), 69-79.

Wang J.H., Claesson P.M., Parker J.L., Yasuda H. (1994) Dynamic Contact Angles and Contact Angle Hysteresis of Plasma Polymers. *Langmuir* **10**, 3887-3897.

Yasuda T., Gazicki M., Tasuda H. (1984) Effects on glow discharges on fibers and fabrics. *J. Appl. Polymer Sci.* **38**, 201-214.

Yip J., Chan K., Sin M.K., Lau K.S. (2002a) Low temperature plasma-treated nylon fabrics. *J. Materials Processing Tech.* **123**, 5-12.

Yip J., Chan K., Sin M.K., Lau K.S. (2002b) Study of physico-chemical surface treatments on dyeing properties of polyamides. Part 1: Effect of tetrafluoromethane low temperature plasma. *Coloration Technology*. **118**, 26-30.

Zahn H., Messinger, H., Höcker, H. (1994) Covalently Linked Fatty Acids at the Surface of Wool: Part of the Cuticle Cell Envelope. *Textile Res. J.* **64** (9), 554-555.

Zollinger y al. (1961) *Melliand Textilberichte* **42**, 73.

Zuchairah I.M., Pailthorpe M.T., David S.K. (1997) Effect of Glow Discharge Polymer Treatments on the Shrinkage Behavior and Physical Properties of Wool Fabric. *Textile Res. J.* **67**(1), 69-74.

7.1. PUBLICACIONES

Revistas internacionales

Canal C., Molina R., Erra P., Ricard A., *Effects of N₂ post-discharge plasma treatment on wool fabrics*, European Physical Journal of Applied Physics (2005) *Enviado*

Canal C., Molina R., Bertran E., Erra P., *Finishing of plasma treated wool fabrics. Part I: Softening with modified polysiloxanes*, Journal of Applied Polymer Science (2005) *Enviado*

Canal C., Molina R., Bertran E., Erra P., *Finishing of plasma treated wool fabrics. Part II: Regulation of surface hydrophilicity*, Journal of Applied Polymer Science (2005) *Enviado*

Canal C., Molina R., Bertran E., Erra P., *Wettability, ageing and recovery process of plasma treated polyamide 6*, J. Adhesion Science and Technology **13** (2004) 1077-1089

Revistas nacionales

Canal C., Molina R., Bertran E., Manich A., Erra P., *Efecto de la post-aplicación de suavizantes de polisiloxanos modificados en lana tratada con plasma*, Revista de Química Textil (Ed. Internacional) 172 (2005) 12-28

Canal C., *Propiedades de mojado y tintura de poliamida 6 tratada con plasma*, Revista de Química Textil (Ed. Int.) **168** (2004) 36-52

Canal C., Molina R., Bertran E., Erra P., *Estudio del envejecimiento y regeneración de la superficie de fibras queratínicas tratadas con plasma de baja temperatura*, Revista de Química Textil (Ed. Int.) **162** (2003) 54-65

7.2. PRESENTACIONES EN CONGRESOS

Canal C., Molina R., Bertran E., Erra P.
Effect of Softener Finishing Treatments on Plasma Treated Fabrics
Presentación oral en
International Wool Research Conference
Leeds (Gran Bretaña), 4-9 Septiembre 2005

Canal C., Molina R., Bertran E., Erra P.

Effect of the post-application of polysiloxanes on plasma treated wool fabrics

Presentación oral en

5th Int. Symposium on Silanes and other Coupling Agents
Toronto (Canada), 22-24 Junio 2005

Canal C., Molina R., Erra P., Ricard A.

Effects of Post-discharge Plasma Treatments on Wool Fabrics

Presentación oral en

CIP'05 - 15th International Colloquium on Plasma Processes
Autrans (Grenoble, Francia), 5 al 9 de Junio de 2005.

Canal C., Molina R., Bertran E., Manich A., Erra P.

Efecto de la post-aplicación de suavizantes de polisiloxanos modificados en lana tratada con plasma

Presentación oral en

XXXI Simposio AEQCT
Barcelona (España), 2-3 Febrero 2005

Canal C., Molina R., Bertran E., Erra P.

Poliamida 6 tratada con plasma: efectos superficiales

Presentación póster en

XXX Simposio AEQCT
Barcelona (España), 24-25 Marzo 2004

Canal C., Molina R., Bertran E., Erra P.

Wetting properties of low temperature plasma treated polyamide 6: ageing and recovering effects

Presentación poster en

1st International Meeting on Applied Physics and Surfaces

Badajoz (España), 13-17 octubre 2003

Canal, C., Molina, R., Bertran, E., Erra, P.

Wettability changes of plasma-treated keratin and polyamide 6 fibres

Presentación poster en

European Student Colloid Meeting

Bristol (Reino Unido), 16-19 Julio 2003.

7.3. CAPÍTULOS DE LIBRO

Molina R., Canal C., Bertrán E., Tascón J.M.C., Erra P., *Low temperature plasma modified wool fabrics: surface studies by SEM*, en Mendez-Vilas A. y Labajos-Broncano L., Current Issues on Multidisciplinary Microscopic Research and Education. Formatex Microscopy Book Series (ISBN 84-609-6605-4), Vol. 2 (2005)

7.4. PREMIOS RECIBIDOS

Premio a la Mejor Presentación Oral en el 15th International Colloquium on Plasma Processes (CIP'05) - Autrans (Francia) por el trabajo titulado "Effects of Post-discharge Plasma Treatments on Wool Fabrics".

Primer premio al "Mejor Estudio Químico Textil de Aplicación a la Industria" 2004 de la A.E.Q.C.T. (Asociación Española de Químicos y Coloristas Textiles) por el trabajo titulado: "Propiedades de Mojado y Tintura de Poliamida 6 Tratada con Plasma".

7.5. PATENTES

Inventores: Canal C., Erra P., Ricard A.

Título: Tratamiento de fibras de lana o queratínicas y sus mezclas con otras fibras mediante post-descarga de plasma

Solicitante: Consejo Superior de Investigaciones Científicas

Número de Solicitud: 20051445

Recomendaciones para futuros trabajos

En vista de los resultados de este trabajo, a continuación se proponen algunas recomendaciones para posibles trabajos de investigación futuros:

- Estudiar el efecto de la formulación de los productos de suavizado en el encogimiento y propiedades superficiales de tejidos de lana tratados con plasma.
- Investigar la influencia de la rugosidad generada por determinados tratamientos con plasma en materiales textiles, con respecto a la adsorción, absorción y solidez de los productos de acabado.
- Estudio de la eficiencia del tratamiento con plasma en la mejora de adhesión y absorción de productos de apresto y acabado textil para incrementar la eficiencia de los procesos de acabado (mediante la reducción de producto a aplicar y/o de la carga contaminante de los baños residuales).
- Evaluación de la eficiencia del plasma atmosférico en la modificación de las propiedades superficiales de tejidos de lana y poliamida 6 con respecto a los tratamientos con plasma de baja temperatura ya conocidos. Posteriormente, investigación del tratamiento de otros materiales textiles y no textiles con plasma.

C10	Cloruro de decanoílo
C16	Cloruro de hexadecanoílo
C6	Cloruro de hexanoílo
CH ₂ Cl ₂	Diclorometano
CO	Algodón – (índice de descarga del tejido testigo de algodón).
Dendrímero	Polímero hiperramificado
DSC	Differential Scanning Calorimetry – Calorimetría Diferencial de Barrido
GB	Grado de Blanco
Lambswool	Tejido construido con hilo mezcla de lana y poliamida 6 en proporción 60 / 40
NT	No tratado
OES	Optical Emission Spectroscopy – Espectroscopia de Emisión Óptica
PA6	Poliamida 6
PD	Post-descarga de plasma
PMDS	Dimetil polisiloxano
QS	Quitano
Rb	Relación de baño
RF	Radiofrecuencia (Plasma de)
SEM	Scanning Electron Microscopy – Microscopía Electrónica de Barrido
u.a.	Unidades arbitrarias

WO	Lana – (índice de descarga del tejido testigo de lana).
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy – Espectroscopia Fotoelectrónica de Rayos-X

NB. La mayor parte de las técnicas se han abreviado con las siglas en inglés, por ser las expresiones utilizadas más habitualmente en el mundo científico.

